



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université d'El Oued
Faculté de la technologie



Laboratoire de l'Unité de développement des énergies renouvelables dans les zones arides

Thèse de doctorat

Soumis en vue l'obtention du diplôme de doctorat (LMD)

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Génie de l'environnement

Synthèse des nanoparticules d'oxyde métallique par plasma froid : Application environnementale

Présentée par : BENKHIRA Latra

Soutenue le 16/11/2025 en présence du jury d'examen :

Nom	Grade	Affiliation	Rôle
KHELEF Abdelhamid	Professeur	Université de El Oued	Président
FERHAT Mohammed Fouad	Professeur	Université de El Oued	Encadreur
OUCIF KHALED Mohammed Tayeb	Professeur	Université de El Oued	Co-encadreur
BEN AMOR Mohammed El Arbi	MCA	Université de El Oued	Examinateur
CHENNOUF Nasreddine	Professeur	Université de Ouargla	Examinateur
SEKRIFA Mohammed Lamine	Professeur	Université de Ouargla	Examinateur

Année académique: 2025-2026 / 1447-1448 AH

Dédicace

Je dédie cet humble travail à ma chère mère, qui a été la plus grande source de soutien et de motivation dans ma vie pour réaliser mes rêves.

À mes frères qui m'ont soutenu dans les moments de bonheur et de difficultés, et qui ont participé avec moi à chaque étape de mon parcours académique.

À mes chers professeurs qui n'ont pas manqué de m'apporter connaissances et conseils, et qui ont été une lumière qui a éclairé mon chemin.

À mes collègues et amis, dirigés par Abir Ben Issa, qui m'ont apporté beaucoup d'encouragements et de soutien dans mon parcours universitaire.

Je dédie ce travail à tous ceux qui ont cru en mes capacités et m'ont soutenu, qu'ils soient jeunes ou vieux. Merci à tous du fond du cœur.

BENKHIRA LATRA qui vous aime



Remerciement

Le mérite revient à Dieu Tout-Puissant qui m'a permis d'accomplir ce travail. Les louanges et les remerciements vont à Lui en premier et en dernier.

*J'ai l'honneur d'exprimer mes sincères remerciements aux bonnes personnes qui m'ont tendu la main pendant cette période, en particulier J'exprime ma profonde gratitude à mon encadreur, le **Pr. FERHAT Mohammed Fouad** pour ses efforts constants, son soutien continu et ses précieux conseils, qui ont été déterminants dans la réalisation de ce travail. Je lui adresse toute ma reconnaissance et prie Dieu de le protéger et de lui accorder santé et bien-être.*

*J'exprime ma profonde gratitude et mes sincères remerciements à mon co-encadreur **Pr. Oucif Khaled Mohammed Tayeb**, pour ses efforts, son accompagnement scientifique constant et son précieux suivi tout au long de ce parcours de recherche.*

*J'adresse mes sincères remerciements et ma profonde gratitude aux éminents membres du jury de soutenance pour avoir accepté d'examiner cette thèse au président du jury, le **Pr. KHELEF Abdelhamid**, ainsi qu'aux distingués examinateurs, **Dr. Ben Omar Mohammed El Arbi**, **Pr. SEKRIFA Mohammed Lamine** et **Pr. CHENNOUF Nasreddine**. Je les remercie vivement pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant l'invitation et pour l'évaluation précieuse qu'ils ont apportée à ce travail.*

*Je voudrais exprimer ma profonde gratitude aux professeurs distingués, **Pr. LAOUINI Salah Eddin** et le **Pr. Zoukel Abdelhalim**, pour le temps précieux qu'ils m'ont accordé et pour avoir ouvert les portes de la connaissance et de la recherche au cours de mon parcours de recherche.*

*Je voudrais également exprimer mes remerciements particuliers aux **Drs Messai Ridha, Tedjani Mohammed Laïd** et **Bouedjar Nourelhouda** pour leur aide et leurs conseils précieux pendant la période de recherche. Je leur adresse mes sincères remerciements.*

Je remercie ma chère famille pour son soutien moral et ses encouragements constants, qui ont été une source d'inspiration et de motivation tout au long de mon parcours académique, surtout dans les moments difficiles.

Je remercie sincèrement tous ceux qui ont contribué, directement ou indirectement, à la réalisation de cette thèse, en particulier mes professeurs, collègues et amis, pour leur soutien et leurs précieux conseils. Vous avez tous mes sincères remerciements et mon appréciation.

Benkhira Latra

Résumé

L'objectif décrit dans cette thèse est de synthèse des nanoparticules de ZnO non dopée et dopée au Cu en utilisant la technique de plasma froid, qui est une méthode durable, rentable et évolutive. Cette méthode présente de nombreux avantages par rapport aux méthodes de synthèse conventionnelles. Les nanoparticules synthétisées ont été caractérisées à l'aide de techniques avancées telles que la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), les rayons X à dispersion d'énergie (EDX), l'analyse thermogravimétrique (ATG), l'analyse de charge de surface (potentiel zêta), l'analyse de la taille et de la distribution des particules (PSD), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la spectroscopie Raman et la spectroscopie ultraviolette et visible (UV-Vis) pour comprendre leurs propriétés physiques et chimiques. De plus, l'activité antibactérienne contre les bactéries Gram-positives et Gram-négatives, l'activité antioxydante et l'activité photocatalytique contre trois colorants organiques différents : le bleu de crésyle brillant (BCB), le bleu de méthylène (MB) et le rouge Congo (CR) ont été étudiées. Les résultats de la spectroscopie UV-Vis ont montré un pic d'absorption à 378 nm pour le ZnO non dopée, avec une bande interdite de 3,21 eV. Avec le dopage au Cu, la bande interdite a augmenté uniformément, atteignant 3,35 eV à 2%Cu, 3,47 eV à 4%Cu et 3,66 eV à 6%Cu. L'analyse XRD a confirmé la présence de pics caractéristiques de ZnO pur, tandis que les échantillons enrichis ont montré des pics supplémentaires correspondant aux niveaux de cristallisation de CuO, indiquant une incorporation réussie de Cu dans le réseau. L'imagerie par microscopie électronique a montré une augmentation de la taille des particules avec l'augmentation de la concentration en Cu. L'analyse EDX a révélé que les rapports pondéraux de l'oxygène et du zinc diminuaient avec l'augmentation de la concentration en Cu, indiquant des changements structurels au sein du réseau. L'activité photocatalytique des NPs synthétisées s'est avérée varier avec le dopage au Cu, entraînant une diminution de l'efficacité de tous les colorants testés. L'activité antibactérienne des nanoparticules a également été évaluée. Les nanoparticules de ZnO non dopée ont montré des effets dose-dépendants contre les bactéries, tandis que les nanoparticules de ZnO dopée au Cu ont montré une efficacité réduite. Il est intéressant de noter que le dopage au Cu a considérablement amélioré l'activité antioxydante des nanoparticules par rapport au ZnO non dopée.

Mots clés: Plasma froid, Synthèse, Nanoparticules, Oxyde métallique, Application environnementale.

المخلص

الهدف الموصوف في هذه الأطروحة هو تصنيع جسيمات اكسيد الزنك غير مشوبة ومشوبة بالنحاس باستخدام تقنية البلازما الباردة، وهي طريقة مستدامة وفعالة من حيث التكلفة وقابلة للتطوير. تتمتع هذه الطريقة بالعديد من المزايا مقارنة بطرق التصنيع التقليدية. تم توصيف الجسيمات النانوية المصنعة باستخدام تقنيات متقدمة مثل حيود الأشعة السينية (XRD)، المجهر الإلكتروني الماسح (SEM)، الأشعة السينية المشتتة للطاقة (EDX)، التحليل الحراري (ATG)، تحليل الشحنة السطحية (Zeta potentiel)، تحليل حجم الجسيمات وتوزيعها (PSD)، مطيافية تحويل فورييه بالأشعة تحت الحمراء (FTIR)، مطيافية رامان و مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV) لفهم خصائصها الفيزيائية والكيميائية. بالإضافة إلى ذلك، تم التحقق من النشاط المضاد للبكتيريا ضد البكتيريا إيجابية الجرام وسلبية الجرام، والنشاط المضاد للأكسدة والنشاط التحفيزي الضوئي ضد ثلاثة اصباغ عضوية مختلفة: الأزرق اللامع كريزيل (BCB)، الأزرق الميثيلين (MB)، أحمر الكونغو (CR). حيث أظهرت نتائج مطيافية الأشعة فوق البنفسجية المرئية ذروة امتصاص عند 378 نانومتر لأكسيد الزنك غير المشوب، مع فجوة نطاقية تبلغ 3.21 إلكترون فولت. مع التشويب بالنحاس، زادت فجوة النطاق بشكل موحد، حيث وصلت إلى 3.35 إلكترون فولت عند 2% نحاس، و3.47 إلكترون فولت عند 4% نحاس و3.66 إلكترون فولت عند 6% نحاس. أكد تحليل XRD وجود قمم مميزة لأكسيد الزنك النقي، بينما أظهرت العينات المسننة قمم إضافية تتوافق مع مستويات تبلور أكسيد النحاس، مما يشير إلى دمج النحاس بنجاح في شبكة اكسيد الزنك. أظهر التصوير بالمجهر الإلكتروني زيادة في حجم الجسيمات مع زيادة تركيز النحاس. كشف تحليل EDX أن نسب وزن الأكسجين والزنك انخفضت مع زيادة تركيز النحاس، مما يشير إلى تغييرات هيكلية داخل الشبكة. تباين النشاط الضوئي للجسيمات النانوية المصنعة مع التشويب بالنحاس، مما أدى إلى انخفاض الكفاءة لجميع الأصباغ المدروسة. تم تقييم النشاط المضاد للبكتيريا للجسيمات النانوية، حيث أظهرت جسيمات ZnO النانوية النقية تأثيرات تعتمد على الجرعة ضد البكتيريا، في حين أظهرت جسيمات ZnO النانوية المشبعة بالنحاس كفاءة منخفضة. ومن المثير للاهتمام أن التطعيم بالنحاس عزز بشكل كبير النشاط المضاد للأكسدة للجسيمات النانوية مقارنة بأكسيد الزنك الغير مشوب.

الكلمات المفتاحية: البلازما الباردة، توليف، جسيمات نانوية، أكسيد المعادن، التطبيق البيئي.

Abstract

The objective described in this thesis is to synthesis undoped and Cu-doped ZnO nanoparticles using cold plasma technical, which is a sustainable, cost-effective and scalable method. This method has many advantages over traditional fabrication methods. The synthesized nanoparticles were characterized using advanced technicals such as X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), Energy Dispersive X-ray (EDX), thermogravimetric analysis (TGA), surface charge analysis (zeta potential), particle size and distribution (PSD) analysis, fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, Raman spectroscopy and ultraviolet and visible spectroscopy (UV-Vis) to understand their physical and chemical properties. In addition, the antibacterial activity against Gram-positive and Gram-negative bacteria, the antioxidant activity and the photocatalytic activity against three different organic dyes: brilliant Cresyl blue (BCB), methylene blue (MB) and Congo red (CR) were investigated. UV-Vis spectroscopy results showed an absorption peak at 378 nm for undoped ZnO, with a band gap of 3.21 eV. With Cu doping, the band gap increased uniformly, reaching 3.35 eV at 2%Cu, 3.47 eV at 4%Cu and 3.66 eV at 6%Cu. XRD analysis confirmed the presence of characteristic peaks of pure ZnO, while the spiked samples showed additional peaks corresponding to the crystallization levels of CuO, indicating successful incorporation of Cu into the lattice. Electron microscopy imaging showed an increase in particle size with increasing Cu concentration. EDX analysis revealed that the weight ratios of oxygen and zinc decreased with increasing Cu concentration, indicating structural changes within the lattice. The photocatalytic activity of the synthesized NPs was found to vary with Cu doping, leading to a decrease in efficiency across all tested dyes. The antibacterial activity of the NPs was also assessed, with undoped ZnO NPs showing dose-dependent effects against bacteria, while the Cu-doped ZnO NPs exhibited decreased efficacy. Interestingly, Cu doping significantly enhanced the antioxidant activity of the NPs compared to the undoped ZnO.

Keywords: Cold plasma, Synthese, Nanoparticles, Metal oxide, Environmental application.

Liste des abréviation

Symbol	Abréviation
0D	Zéro dimension
1D	Unidimensionnel
2D	Bidimensionnel
3D	Tridimensionnel
ADN	Acide Désoxyribonucléique
ATG	Analyse thermogravimétrique
BCB	Brilliant cresyl blue
CR	Congo Red
DRX	Diffraction des rayons X
EDX	Energy dispersive X-ray
FTIR	Fourier Transform Infra Red
GAD	Gliding Arc Discharge
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
MB	Methylene Blue
MEB	Microscope électronique à balayage
MET	Microscope électronique à transmission
NPs	Nanoparticules
NTP	Non-thermal plasma
PSD	Particle Size Distribution
ROS	Reactive Oxygen Species
T_e	Température d'électron
T_g	Température de gaz
UV-Visible	Ultraviolet-Visible
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy

Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
<i>Chapitre I: Revue bibliographie</i>		
Tableau 1	Réactions typiques qui se produisent dans la phase plasma GAD à air humide.	27
Tableau 2	Les principales espèces présentes dans le plasma GAD à air humide	28
Tableau 3	Les oxydes et hydroxydes métalliques fabriqués par plasma GAD à air humide	32
<i>Chapitre II: Matériels et méthodes</i>		
Tableau 1	Tests de pathogénicité des souches	55
<i>Chapitre III: Résultats et discussion</i>		
Tableau 1	Taille des cristallites des nanoparticules de ZnO non dopée et dopée au Cu synthétisées par GAD	70
Tableau 2	L'analyse thermogravimétrique (ATG) montre une perte de poids des échantillons de ZnO non dopée et dopée au Cu avec différents teneurs à travers différentes plages de température.	75
Tableau 3	Zone d'inhibition du GAD synthétisé ZnO non dopée et ZnO dopée au Cu avec différents teneurs en Cu 2%, 4% et 6% Cu	90

Liste des figures

Figure	Titre	Page
<i>Chapitre I : Revue bibliographie</i>		
Figure 1	Plage de taille des nanoparticules par rapport aux structures parentales	7
Figure 2	Les différentes dimensions de nanoparticules	8
Figure 3	Les différents types de nanoparticules	9
Figure 4	Diagramme schématique représentant les concepts « ascendant » et « descendant » de la synthèse de nanoparticules	13
Figure 5	Schéma représentatif de la technique sol-gel	14
Figure 6	Technique de synthèse verte de nanoparticules	15
Figure 7	La technique hydrothermale pour la synthèse de nanoparticules	16
Figure 8	Les différents états de la matière	22
Figure 9	Dispositif expérimental pour la formation d'un plasma	23
Figure 10	Les différents types de plasma qui existent en fonction de la température des types présents et de la pression à laquelle ils existent	24
Figure 11	Technique plasma à arc glissant (GAD)	27
Figure 12	Divers domaines d'application du plasma GAD	29
Figure 13	Microstructure des bactéries <i>Staphylococcus aureus</i>	37
Figure 14	Microstructure des bactéries <i>Klebsiella pneumoniae</i>	37
Figure 15	Microstructure des bactéries <i>Escherichia coli</i>	38
Figure 16	Microstructure des bactéries <i>Pseudomonas aeruginosa</i>	39
Figure 17	Mécanismes de l'activité antimicrobienne des nanoparticules métalliques	40
Figure 18	Mécanisme de photocatalytique par nanoparticules d'oxyde de zinc	44
Figure 19	L'action des antioxydants contre les radicaux libres	47
Figure 20	Les changements de couleur représentent différentes méthodes d'évaluation de l'activité antioxydante	51
<i>Chapitre II : Matériels et méthodes</i>		
Figure 1	Schéma du réacteur à décharge à arc glissant	57
Figure 2	Les poudres de NPs de ZnO non dopée et dopée au Cu à 2%, 4% et 6%	58

Figure 3	Schéma de la diffraction des rayons X dans un cristal	59
Figure 4	Activité antibactérienne des nanoparticules (méthode des puits)	65
Figure 5	Le changement de couleur DPPH au cours de l'étude de l'activité antioxydante	66
Chapitre III : Résultats et discussion		
Figure 1	Diagrammes de DRX des nanoparticules de ZnO non dopée et dopée au Cu synthétisées par GAD avec différentes concentrations	70
Figure 2	Micrographies MEB de ZnO non dopée et dopée au Cu synthétisé par GAD avec différents teneurs en Cu. (a) ZnO non dopée, (b) 2%, (c) 4% et (d) 6% de Cu	72
Figure 3	Micrographies EDAX de ZnO non dopée et dopée au Cu avec différents teneurs en Cu. (a) échantillons de ZnO pur, (b) 2% de Cu, (c) 4% de Cu et (d) 6% de Cu.	73
Figure 4	Analyse thermogravimétrique (ATG) de ZnO non dopée et dopée au Cu avec différents teneurs en Cu 2%, 4% et 6%.	74
Figure 5	Analyse de la distribution granulométrique de ZnO non dopée et dopée au Cu avec différents teneurs 2%, 4% et 6%	76
Figure 6	Zeta potentiel de ZnO non dopée et dopée au Cu avec différents teneurs 2%, 4% et 6%	77
Figure 7	Spectres FTIR de NPs de ZnO non dopée et dopée au Cu synthétisés par GAD	78
Figure 8	Spectres Raman de NPs de ZnO non dopée et dopée au Cu synthétisés par GAD	80
Figure 9	Spectres d'absorption UV-visible de NPs de ZnO non dopée et dopée au Cu synthétisés par plasma GAD	81
Figure 10	Énergie de bande interdite de NPs de ZnO non dopée et dopée au Cu synthétisés par plasma GAD	82
Figure 11	Le taux de photodégradation des colorants organiques BCB, MB et CR sous la lumière du soleil	84
Figure 12	Efficacité de dégradation des nanoparticules de ZnO non dopée et dopée au cuivre après cinq cycles	85
Figure 13	Étude cinétique de premier ordre de $\ln(C_0/C_t)$ en fonction du temps d'irradiation pour la dégradation des colorants CR, MB et BCB à l'aide de nanoparticules de ZnO non dopée et dopée au Cu à différentes concentrations 2%, 4 % et 6%.	86

Figure 14	L'activité antibactérienne du ZnO dopée au Cu avec différentes teneurs en Cu. (a) ZnO non dopée, (b) 2 %, (c) 4 %, et (d) 6 % Cu	89
Figure 15	Mécanisme d'action des nanoparticules contre les bactéries	91
Figure 16	Activité antioxydante du ZnO non dopée et du ZnO dopée au Cu avec différentes teneurs en Cu de 2%, 4% et 6% de Cu	93
Figure 17	Mécanisme antioxydant des nanoparticules vers le test DPPH	93

Remerciement

Résumé ملخص Adstract

Liste des abréviation

Liste des tableaux

Liste des figures

Introduction générale..... 2

Chapitre I Revue bibliographies

I.1. Notion de nanotechnologie..... 6

I.2. Les nanoparticules..... 6

I.2.1 Classification des nanoparticules..... 7

I.2.2 Propriétés des nanoparticules..... 10

I.2.3 Synthèse des nanoparticules 12

I.2.4 Méthodes de synthèse de nanoparticules d'oxyde métallique..... 13

I.2.5 Facteurs affectant la synthèse de nanoparticules d'oxydes métalliques 16

I.2.6. Caractérisation des nanoparticules 17

I.2.7. Application de nanoparticules 20

I.3. Le procédé plasma 22

I.3.1. Définition d'un plasma..... 22

I.3.2. Dispositif expérimental pour la formation d'un plasma 22

I.3.3. Les différents types de plasma 23

I.3.4. Le plasma à arc glissant ou « Glidarc » 26

I.4. Synthèse des nanoparticules d'oxyde métallique par plasma GAD..... 31

I.4.1. Principe et mécanisme de la synthèse par plasma GAD 33

I.4.2. Paramètres de influençant la synthèse des nanoparticules..... 33

I.5. Activité antibactérienne..... 35

I.5.1 Définition des bactéries 35

I.5.2 Structure des bactéries 35

I.5.3 Classification des bactéries..... 35

I.5.4 Les différents types de bactéries utilisées dans cette étude 36

I.5.5	Mécanismes d'action des nanoparticules contre les bactéries	39
I.6	Traitement des eaux usées	40
I.6.1	Les eaux usées	41
I.6.2	Méthodes de traitement des eaux usées	41
I.6.2.1	Méthodes physiques	41
I.6.2.2	Méthodes Chimiques.....	41
I.6.2.3	Méthodes biologiques	42
I.6.2.4	Procèdes d'oxydation avancées (POA)	42
I.7	Activité antioxydante	45
I.7.1	Définition des antioxydants	46
I.7.2	Les types des antioxydants	46
I.7.3	Mécanismes d'action des antioxydants	47
I.7.4	Le rôle des nanoparticules dans l'antioxydation.....	48

Chapitre II Matériels et méthodes

II.1.	Matériels	55
II.1.1.	Matériels chimiques	55
II.1.2.	Matériels biologiques	55
II.2.	Méthodes.....	56
II.2.1	Synthèse de nanoparticules par plasma GAD	56
II.2.1.1	Préparation les solution précurseurs	56
II.2.1.2.	Exposition de la solution au plasma.....	56
II.2.1.3.	Récupération de la solution.....	57
II.2.1.4.	Séchage et calcination.....	57
II.2.2.	Caractérisations	58
II.2.2.1.	Diffractionométrie des rayons X (DRX).....	58
II.2.2.2.	Microscope électronique à balayage (MEB) et analyse dispersive en énergie (EDX).....	60
II.2.2.3.	Analyse thermogravimétrique (ATG)	61
II.2.2.4.	Analyse des charges de surface (Potentiel zêta) et l'analyse de la taille et de la distribution des particules (PSD)	61

II.2.2.5.	Analyse spectroscopique (FTIR)	62
II.2.2.6.	Spectroscopie Raman.....	62
II.2.2.7.	Étude UV-visible	62
II.2.3.	Activité photocatalytiques	64
II.2.4.	Activité antibactérien	64
II.2.5.	Activité antioxydant	65

Chapitre III Résultats et discussion

III.1	Les interactions chimiques du plasma GAD avec une solution d'acétate de zinc et d'acétate de cuivre.....	68
III.1.1	Mécanisme réactionnel de formation des nanoparticules de ZnO.....	68
III.1.2	Mécanisme réactionnel de formation des nanoparticules de ZnO dopée au Cu.....	68
III.2	Caractérisation	68
III.2.1	Diffraction des rayons X (DRX)	68
III.2.2	Microscopie électronique à balayage (MEB)	71
III.2.3	Analyse des rayons X par dispersion d'énergie (EDX)	72
III.2.4	Analyse thermogravimétrique (ATG).....	73
III.2.5	Analyse de taille et de la distribution des particules (PSD)	75
III.2.6	Potentiel zéta	76
III.2.7	Spectroscopie FTIR.....	77
III.2.8	Spectroscopie Raman	78
III.2.9	UV-visible.....	80
III.3	Activité photocatalytique	83
III.3.1	Recyclabilité photocatalytique	84
III.3.2	Etude cinétique.....	85
III.4	Activités antibactérienne.....	87
III.5	Activité antioxydante	91
	Conclusion générale	96
	Références Bibliographiques	

Introduction
générale

Introduction générale

Introduction générale

En raison des caractéristiques physiques, chimiques et optiques uniques des nanoparticules ainsi que de leurs utilisations potentielles dans divers domaines, elles ont fait l'objet de recherches approfondies au cours des 20 dernières années, en particulier les nanoparticules d'oxyde de zinc (NPs de ZnO) [1][2]. Les nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO) ont des propriétés exceptionnelles, notamment une bande interdite étroite, une surface spécifique élevée, une excellente stabilité et une biocompatibilité, ce qui les rend adaptées aux applications en photocatalyse [3], en détection [4] et en administration de médicaments [5]. Cependant, l'utilisation de nanoparticules de ZnO pur est souvent freinée par des limitations telles que la sensibilité à la photocorrosion et la difficulté de contrôler les propriétés morphologiques.

Pour surmonter ces défis et améliorer l'efficacité des nanoparticules de ZnO, les chercheurs ont exploré l'intégration de composants supplémentaires, tels que le cuivre (Cu) [6]. Les nanoparticules de ZnO dopée au Cu qui en résultent offrent un mélange synergique de propriétés, tirant parti des caractéristiques uniques du ZnO et du Cu pour obtenir des performances et une stabilité photocatalytiques améliorées. Les nanoparticules de cuivre (NPs de Cu) sont connues pour leurs propriétés antioxydantes, antibactériennes et photocatalytiques, ce qui en fait un ajout intéressant aux nanoparticules de ZnO [7][8]. La synthèse des nanoparticules de ZnO dopée au Cu a été abordée par plusieurs méthodes, notamment le dépôt chimique en phase vapeur [9], l'électrodéposition [10], le broyage à billes [11], le sol-gel [12], la conversion en phase gazeuse [13], les solvants thermiques [14] et les méthodes assistées par ultrasons [15]. Cependant, ces méthodes souffrent souvent de limitations telles qu'un faible rendement de production, des temps de synthèse longs, la présence d'impuretés toxiques et des coûts de production élevés [2] [16].

Pour répondre à ces défis, les chercheurs ont développé une technique de synthèse simple et directe utilisant le plasma non thermique (NTP), en particulier la technique GAD [17]. Cette technique de synthèse se distingue par des taux de production efficaces, des durées de synthèse rapides et un processus économique [18]. Elle constitue une solution prometteuse pour répondre à la demande du marché en techniques de synthèse durables et rapides, offrant des rendements abondants dans divers secteurs tels que la biomédecine, les biocapteurs et la photocatalyse [18].

Introduction générale

L'impact environnemental des colorants synthétiques, tels que le BCB, le MB et le CR, est devenu une préoccupation majeure en raison de leur réticence dans les plans d'eau et de leurs effets nocifs sur la vie aquatique et la santé humaine. Ces colorants sont largement utilisés dans les industries du textile, du papier et du plastique pour les applications de coloration et d'impression. L'utilisation inconsidérée de ces colorants a conduit à des déséquilibres écologiques et à une menace pour la biodiversité [19]. Les procédés d'oxydation avancés (POA), en particulier la dégradation photocatalytique utilisant des nanoparticules semi-conductrices comme le ZnO ou les nanoparticules de ZnO dopée au Cu, offrent une solution durable pour l'assainissement des eaux contaminées par ces colorants [20].

Les antioxydants jouent un rôle essentiel dans la protection des systèmes biologiques contre le stress oxydatif, qui peut entraîner des dommages cellulaires et augmenter le risque de maladies chroniques. Les nanoparticules, notamment les nanoparticules d'oxyde de zinc et de cuivre, ont montré des résultats prometteurs en tant qu'agents antioxydants en raison de leurs propriétés uniques et de leur rapport surface/volume élevé, ce qui améliore leur capacité à éliminer les espèces réactives de l'oxygène (ROS). Cette étude vise à explorer l'activité antioxydante des nanoparticules de ZnO pur et dopée au Cu et leur potentiel dans la lutte contre les troubles liés au stress oxydatif [21][22].

Dans le paysage diversifié des applications médicales des nanomatériaux, les nanoparticules métalliques ont suscité une attention considérable en raison de leur potentiel dans la lutte contre l'un des défis sanitaires les plus redoutables de la planète : les infections causées par des bactéries pathogènes [23]. Ce problème est encore aggravé par la vitesse alarmante à laquelle les bactéries développent une résistance aux antibiotiques conventionnels, ce qui nécessite le développement urgent de nouveaux agents antibactériens [8]. Les recherches émergentes sur les nanomatériaux inorganiques ont mis en évidence leur rôle prometteur en tant qu'agents antibactériens, démontrant leur capacité à potentialiser l'efficacité des antibiotiques existants ou à servir d'agents antibactériens autonomes, grâce à leurs propriétés antibactériennes inhérentes [24][25].

Les nanoparticules de ZnO, en particulier, sont connues pour présenter trois mécanismes distincts contre les cellules bactériennes. Tout d'abord, elles ont la capacité de stimuler la génération d'espèces réactives de l'oxygène, notamment les ions hydroxyles et le peroxyde

Introduction générale

d'hydrogène, qui déclenchent un stress oxydatif [8][26]. Ce stress endommage la membrane cellulaire et l'ADN, conduisant finalement à la disparition de la cellule bactérienne.

Deuxièmement, les nanoparticules de ZnO peuvent s'infiltrer dans les ions zinc, qui perturbent diverses fonctions cellulaires bactériennes en interférant avec le métabolisme des enzymes, des acides aminés et des protéines, provoquant ainsi la mort cellulaire [27]. Enfin, les nanoparticules de ZnO peuvent interagir avec la membrane cellulaire via des forces électrostatiques, perturbant la membrane plasmique et provoquant la fuite du contenu intracellulaire, contribuant ainsi à la disparition de la cellule bactérienne [28].

Dans cette étude, des nanoparticules de ZnO pur et de ZnO dopée au Cu ont été synthétisées à l'aide de la technique du plasma GAD, qui est une méthode durable, économique et évolutive. Les NPs produites ont été analysées en utilisant différentes techniques avancées comme la DRX, MEB, ATG, PSD, Zeta potentiel, EDX, FTIR, Raman et UV-vis, pour comprendre leurs propriétés physico-chimiques. L'activité antibactérienne contre les bactéries Gram-positives et Gram-négatives, l'activité antioxydante et l'activité photocatalytique contre BCB, MB et CR ont également été étudiées. Cette recherche apporte une contribution significative en étant la première à étudier la synthèse de nanoparticules de ZnO dopées au cuivre par plasma à arc glissant et leurs applications.

Chapitre I
Revue
bibliographies

I.1. Notion de nanotechnologie

Le concept de nanotechnologie a été introduit pour la première fois en 1974 par le physicien japonais Norio Taniguchi et est depuis lors devenu un moteur fondamental de l'innovation technologique et scientifique [29]. La nanotechnologie se focalise sur l'étude et la maîtrise de la matière à des échelles nanométriques, généralement d'un nanomètre (milliardième de mètre). À une échelle aussi fine, les matériaux présentent souvent des propriétés très différentes de celles de leurs homologues plus grands [30]. Ils peuvent devenir plus résistants, plus réactifs ou présenter des propriétés électriques et optiques uniques. Ce domaine interdisciplinaire couvre des domaines tels que la physique, la chimie, la biologie et l'ingénierie, avec diverses applications en médecine, électronique, science des matériaux, protection de l'environnement et production d'énergie [31].

La nanotechnologie permet aujourd'hui de produire des matériaux plus précis et performants, avec des applications majeures en médecine comme les nanorobots délivrant des traitements ciblés et en électronique, où la miniaturisation des composants conduit à des dispositifs plus puissants et compacts répondant aux exigences croissantes de la technologie moderne [32].

La nanotechnologie est également à l'avant garde pour relever les défis environnementaux, offrant des solutions innovantes telles que des matériaux de filtration avancés qui purifient l'eau et l'air plus efficacement. Les nanofiltres sont désormais utilisés pour éliminer les contaminants, les métaux lourds et les agents pathogènes de l'eau contaminée, apportant ainsi des réponses aux problèmes de pollution [33].

I.2. Les nanoparticules

Les petites particules dont la taille est comprise entre 1 et 100 nanomètres sont appelées nanoparticules. En raison de leur petite taille, les nanoparticules possèdent certaines propriétés physiques, chimiques et biologiques qui les distinguent des particules plus grosses. Ceux-ci incluent des interactions, une résistivité, un taux de diffusion, une conductivité électrique et un comportement optique améliorés, résultant d'un rapport surface/volume plus élevé et de phénomènes quantiques à l'échelle nanométrique. Les nanoparticules sont définies comme des particules dont la taille est inférieure à 100 nanomètres dans au moins une dimension. Parce que leur taille est faible, les nanoparticules possèdent des propriétés uniques qui les distinguent des particules plus grosses et leur confèrent une grande variété d'utilisations. [34]

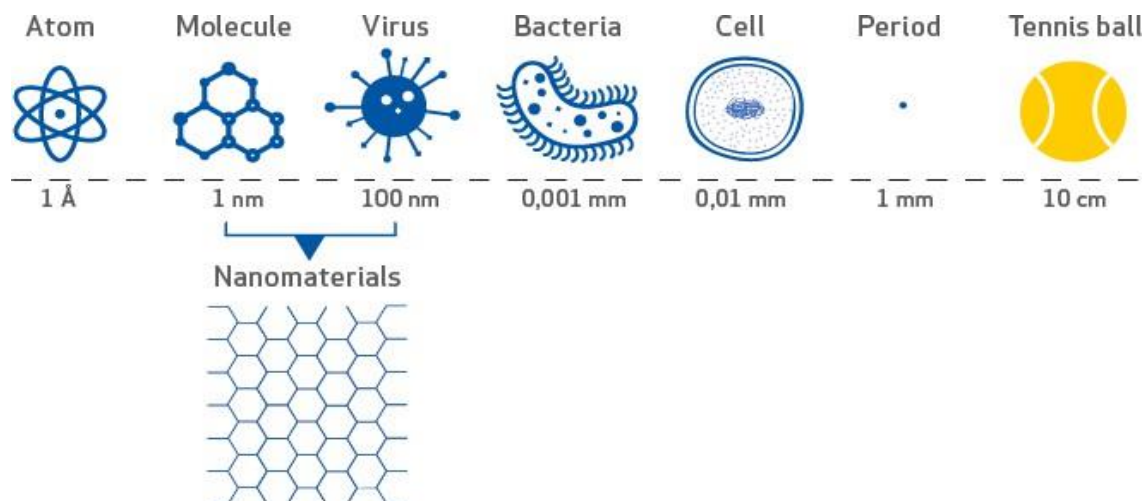


Figure I.1: Plage de taille des nanoparticules par rapport aux structures parentales [35].

I.2.1 Classification des nanoparticules

I.2.1.1 Classement selon la dimension

- Nanoparticules de dimension zéro (0D) : Ces particules ont leurs trois dimensions confinées à l'échelle nanométrique. Les exemples incluent les points quantiques et les nanoparticules sphériques, où la particule est essentiellement un point. [36]
- Nanoparticules unidimensionnelles (1D) : ces particules ont une dimension en dehors de l'échelle nanométrique, tandis que les deux autres dimensions restent à l'échelle nanométrique. Les exemples sont les nanofils et les nanotubes, dont la longueur est bien supérieure à la largeur et à la hauteur. [37]
- Nanoparticules bidimensionnelles (2D) : ces particules ont deux dimensions à l'échelle nanométrique et une dimension plus grande. Les exemples incluent les films minces, les feuilles de graphène et les nanoplaques. [38]
- Nanoparticules tridimensionnelles (3D) : ces particules ont trois dimensions à l'échelle nanométrique mais sont souvent des ensembles de nanoparticules plus petites. Les exemples incluent les matériaux nanostructurés tels que les nanodendrites et les nanomatériaux en vrac [38].

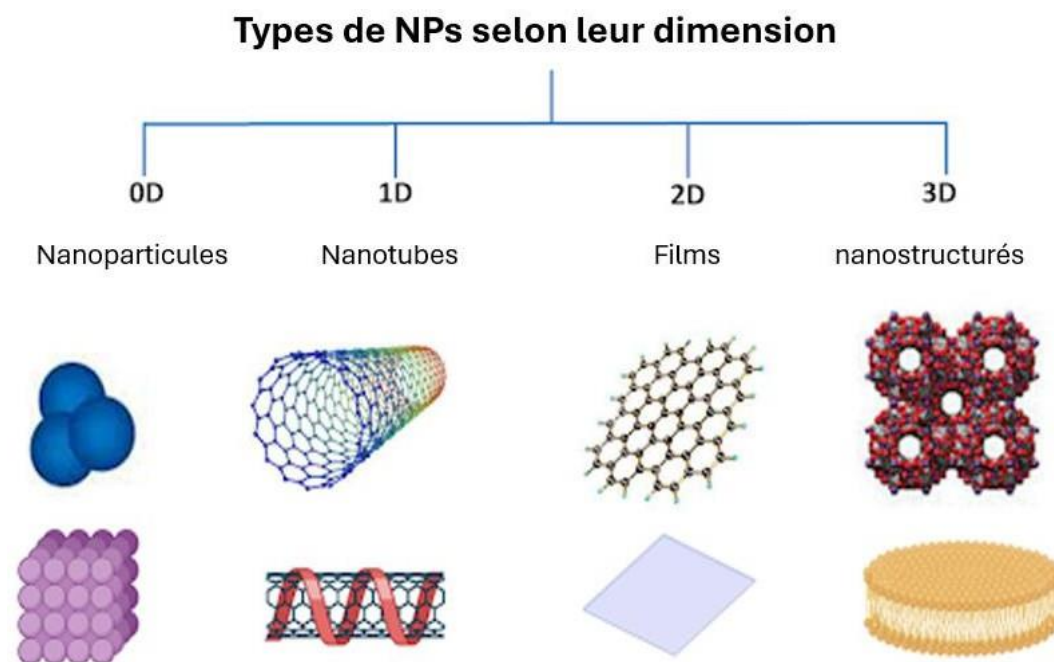


Figure I.2: Les différentes dimensions de nanoparticules [39]

I.2.1.2 Classement selon la composition

- Nanoparticules organiques : elles sont constituées de composés organiques, tels que des lipides, des polymères ou des matériaux à base de carbone comme les nanotubes de carbone et les fullerènes.[40]
- Nanoparticules inorganiques : fabriquées à partir de matériaux inorganiques, tels que des métaux (tels que l'or et l'argent) ou des oxydes métalliques (tels que l'oxyde de zinc et l'oxyde de fer). [41]
- Nanoparticules hybrides : Elles sont constituées d'un mélange de matériaux organiques et inorganiques. Par exemple, une structure cœur-coquille où le noyau inorganique est entouré d'une couche organique. [42]

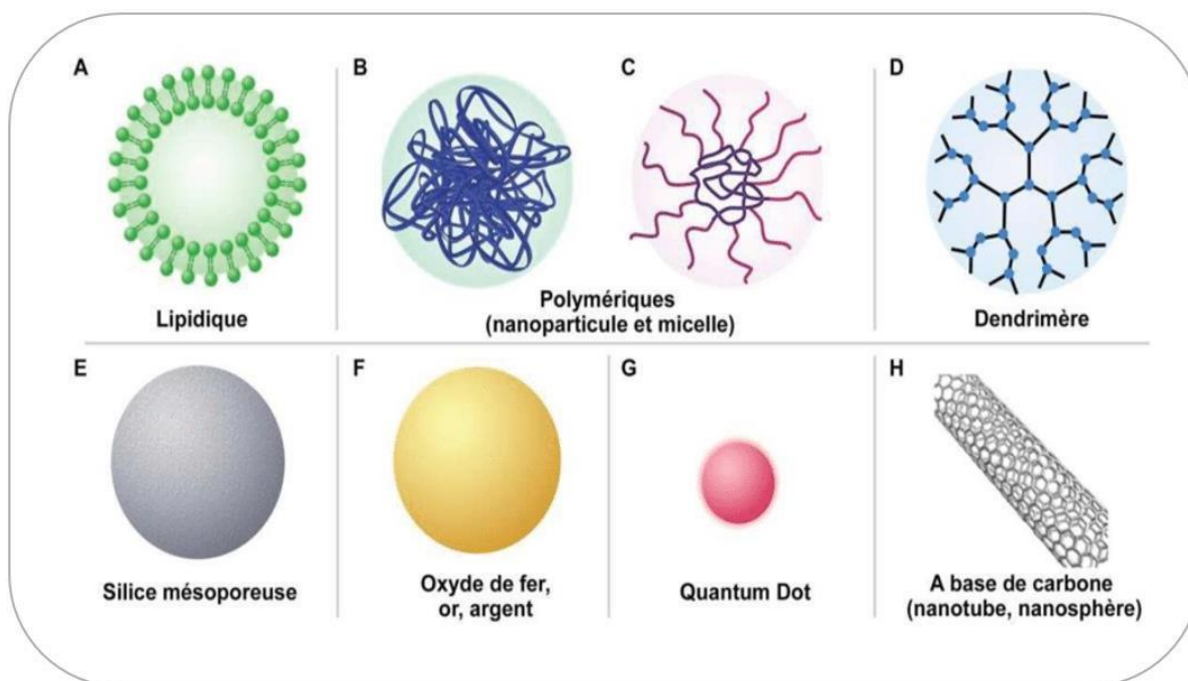


Figure I.3: Les différents types de nanoparticules [39]

I.2.1.3 Classification par forme

- Nanoparticules sphériques : Elles sont isotropes et ont une forme sphérique (par exemple, les nanoparticules d'or).[39]
- Nanoparticules en forme de bâtonnet : Ce sont des particules allongées dont une dimension est beaucoup plus grande que les deux autres dimensions, comme les nanobâtonnets et les nanofils.[39]
- Nanoparticules sous forme de plaques ou de feuilles : Ce sont des particules plates et fines telles que des nanoplaques de graphène ou d'argile.[38]
- Nanoparticules cœur-coquille : ces particules sont constituées d'un matériau de cœur recouvert d'une coquille d'un autre matériau, comme des nanoparticules d'or et de silice.[43]

I.2.1.4 Classification par origine

- Nanoparticules naturelles : ce sont des nanoparticules naturelles résultant de processus biologiques, d'éruptions volcaniques ou de processus atmosphériques. Les exemples incluent les virus, les protéines et les nanoparticules métalliques.[44]

- Nanoparticules synthétiques : il s'agit de nanoparticules fabriquées par l'homme ou conçues à des fins spécifiques. [45]

I.2.1.5 Classement selon l'état

- Nanoparticules solides : Ce sont des nanoparticules solides et stables, comme les nanoparticules métalliques (comme les nanoparticules d'argent) ou les oxydes métalliques (comme l'oxyde de cuivre). [46]
- Nanoparticules liquides : souvent appelées nanogouttelettes ou nanosuspensions, comme les liposomes ou les nanoémulsions.
- Nanoparticules gazeuses : Ce sont des nanoparticules en suspension dans un milieu gazeux, habituellement présentes dans les polluants environnementaux ou les techniques de pulvérisation.[46]

I.2.2 Propriétés des nanoparticules

I.2.2.1 Propriétés chimiques

1. Haute réactivité:
 - Rapport surface/volume : les nanoparticules ont une surface beaucoup plus grande que les matériaux plus gros, ce qui augmente considérablement le nombre de sites réactifs. Cela conduit à une réaction chimique plus élevée.[47]
 - Catalyse: Les nanoparticules sont largement utilisées en catalyse grâce à leur grande surface spécifique, leur forme et leur structure, qui influencent fortement leur activité catalytique. L'ajustement de leur composition, taille et morphologie permet d'obtenir des nanocatalyseurs plus sélectifs, actifs et résistants. Une meilleure compréhension de ces propriétés, ainsi que de l'effet des paramètres de production, permettra de développer des catalyseurs plus efficaces, réduisant l'énergie utilisée, les déchets générés et l'impact environnemental des procédés industriels.[48]
2. Chimie des surfaces : Les nanoparticules peuvent avoir une fonctionnalisation de surface, ce qui signifie que différents groupes ou molécules chimiques peuvent être attachés à leurs surfaces, modifiant ainsi leur comportement chimique. [49]
3. Modifications de surface : elles peuvent être fonctionnalisées avec des molécules organiques, des polymères ou des tensioactifs pour modifier leur solubilité, leur réactivité ou leur interaction avec les systèmes biologiques.[49]

4. Réaction chimique contrôlable : En ajustant la taille, la forme ou la composition matérielle des nanoparticules, leur réactivité chimique peut être adaptée à des applications spécifiques (par exemple, photocatalyse, administration de médicaments).[50]
5. Confinement quantitatif : Dans les nanoparticules semi-conductrices, les électrons et les trous sont confinés dans de très petits espaces, ce qui affecte leurs propriétés chimiques. Ce phénomène modifie leur bande interdite, affectant leur comportement optique et électronique.[51]
6. Comportement rédox : Les nanoparticules ont souvent des propriétés redox améliorées (la capacité de gagner ou de perdre des électrons) par rapport aux matériaux en vrac, ce qui les rend utiles dans des domaines tels que le stockage d'énergie et les applications électrochimiques.[51]

I.2.2.2 Propriétés physiques

1. Superficie : le rapport surface/volume extrêmement élevé des nanoparticules améliore leur interaction avec les environnements environnants, améliorant ainsi leur capacité d'adsorption, leurs performances catalytiques et leurs réactions chimiques.[47]
2. Propriétés optiques : Les nanomatériaux, dont la taille varie de 1 à 100 nm, présentent des propriétés particulières qui nécessitent des technologies avancées pour leur synthèse et leur caractérisation. Leurs comportements physiques et chimiques distincts ont permis d'importants progrès dans de nombreux domaines. Les propriétés optiques des nanoparticules figurent parmi les plus intéressantes et les plus exploitées. Elles interviennent dans des applications telles que la photocatalyse, la photoélectrochimie, les cellules solaires, les capteurs, l'imagerie, les lasers et la biomédecine. Les composites intégrant des nanoparticules métalliques se distinguent par leur potentiel en optique non linéaire et en optoélectronique. Les recherches actuelles portent en grande partie sur le contrôle précis de la taille des nanoparticules.[52]
3. Propriétés thermiques:
 - Conductivité thermique élevée: certaines nanoparticules, telles que les matériaux à base de carbone tels que le graphène et les nanotubes de carbone, ont une conductivité thermique très élevée, ce qui les rend idéales pour les applications de gestion thermique. [53]

- Point de fusion bas: les nanoparticules ont souvent des points de fusion plus bas que les matériaux en vrac en raison de leur énergie de surface élevée, ce qui fait que les atomes à la surface sont moins liés que ceux de la masse.[54]
4. Propriétés électriques: les nanoparticules métalliques, telles que l'argent et le cuivre, peuvent avoir une conductivité électrique élevée, ce qui les rend utiles en électronique.[55]
 5. Assemblage et stabilité:
 - Les nanoparticules peuvent facilement s'agréger en raison des forces de Van der Waals, ce qui peut affecter leurs performances. Cela nécessite une stabilisation par des traitements de surface ou des agents dispersants pour éviter l'agglomération.[56]
 - Stabilité colloïdale : De nombreuses nanoparticules peuvent exister sous forme de colloïdes stables dans des liquides, où leur stabilité physique est affectée par des facteurs tels que le pH, la force ionique et la présence de tensioactifs ou de polymères.[57]

I.2.3 Synthèse des nanoparticules

De nombreuses techniques différentes ont été développées pour produire des nanoparticules métalliques, les scientifiques développant deux concepts principaux pour la synthèse des nanoparticules :

I.2.3.1 Le concept est descendant « Top-down » : Ce concept fait référence à la conversion de matériaux de grande taille en tailles plus petites, jusqu'à la taille nanométrique souhaitée. La plus petite taille qui peut être atteinte est de 100 nm, en utilisant des moyens conventionnels tels que la découpe, le fraisage, le découpage en dés et le perçage, ou par des méthodes physiques telles que l'ablation laser ou la décomposition thermique. Les méthodes de préparation physique et mécanique relèvent de ce concept.[58]

I.2.3.2 Le concept ascendant « Botton-up » : Ce concept fait référence à la construction de nanostructures, atome après atome et molécule après molécule, de plus grande taille, car on obtient des particules qui se caractérisent par leur petite taille, de l'ordre du nanomètre. Parmi les méthodes utilisées figurent la synthèse chimique ou biologique. Qui dépend d'une série de réactions dont la plus importante est la réduction de substances chimiques ou biologiques. Ce concept se caractérise par la forte liaison entre les nanoparticules résultantes, ainsi que par l'absence de résidus de la substance d'origine, car les méthodes de préparation chimiques et biologiques relèvent de ce

concept [59]. Parmi ces méthodes, la réduction chimique est la méthode la plus utilisée pour fabriquer des nanoparticules, car elle permet un meilleur contrôle de la taille et de la morphologie des nanoparticules.

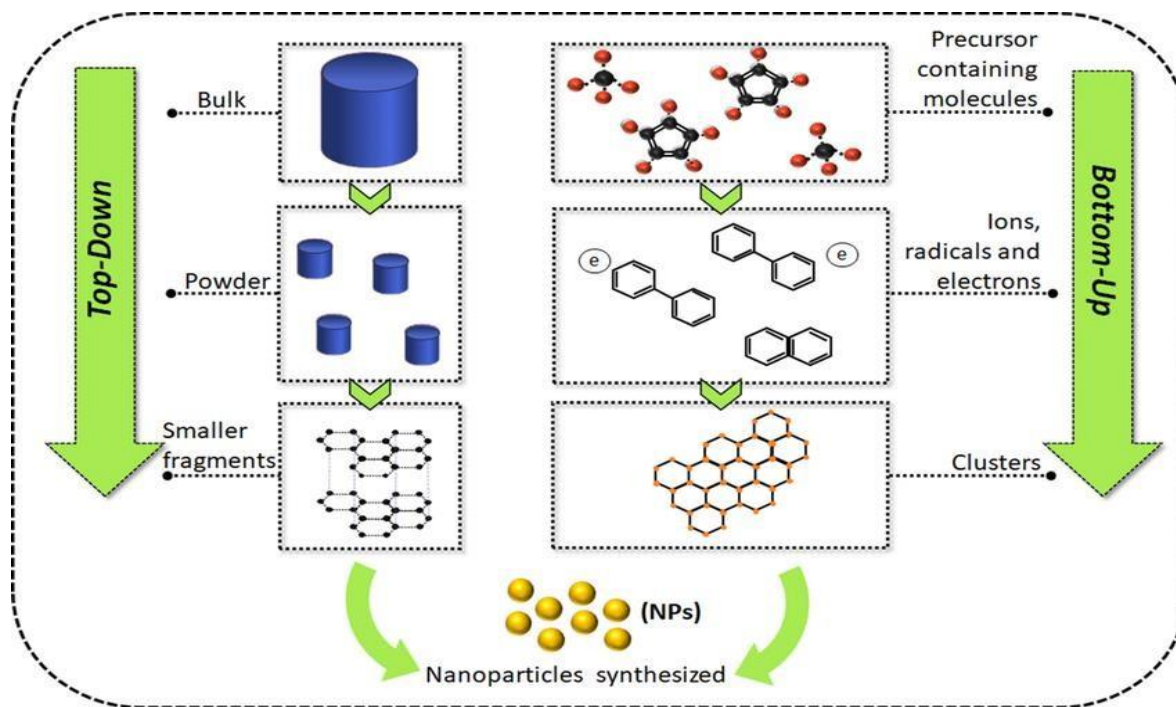


Figure I.4 : Diagramme schématisant les concepts « ascendant » et « descendant » de la synthèse de nanoparticules. [60]

I.2.4 Méthodes de synthèse de nanoparticules d'oxyde métallique

Les techniques de synthèse de nanoparticules d'oxydes métalliques sont nombreuses et comprennent diverses méthodes utilisées pour contrôler les propriétés des particules telles que la taille, la forme et les propriétés de surface. Ces techniques comprennent des méthodes physiques et chimiques, chacune présentant des avantages et des inconvénients différents, dont les plus importants sont :

I.2.4.1 Méthode de précipitation chimique

La méthode de précipitation chimique est un processus dans lequel des nanoparticules sont préparées à partir d'oxydes métalliques via une réaction chimique qui provoque la précipitation de composés solides à partir d'une solution. Le processus commence par mélanger une solution contenant des ions du métal souhaité (tel que du nitrate ou du sulfate métallique) avec un agent

précipitant (tel que des bases ou des acides) dans un milieu liquide. Cette réaction conduit à la formation d'un composé minéral insoluble, tel qu'un hydroxyde métallique ou un carbonate métallique, qui précipite sous forme de fines particules. Le précipité résultant est ensuite collecté, lavé pour éliminer les impuretés, puis séché et chauffé à des températures spécifiques pour le convertir en nanoparticules d'oxyde métallique.[61] Cette méthode permet la production de nanoparticules en grande quantité, mais peut se heurter à des difficultés de contrôle précis de la taille et de la forme des particules. Le succès dépend donc du contrôle des conditions de réaction telles que la température, le pH et la concentration du matériau.[62]

I.2.4.2 La méthode sol-gel

La technologie Sol-Gel est un procédé chimique avancé utilisé pour fabriquer des nanomatériaux comme le verre, la céramique et les oxydes métalliques. Elle consiste à préparer un « sol » à partir de composés métalliques dissous, qui se transforme en gel par hydrolyse et condensation. Après séchage et chauffage, le gel devient un matériau cristallin purifié. Cette méthode permet un contrôle précis de la taille, de la forme et des propriétés des particules, offrant des matériaux très durs et poreux. Efficace et peu coûteuse, elle est utilisée dans les revêtements électroniques, les catalyseurs, les isolants et la verrerie avancée. [63].

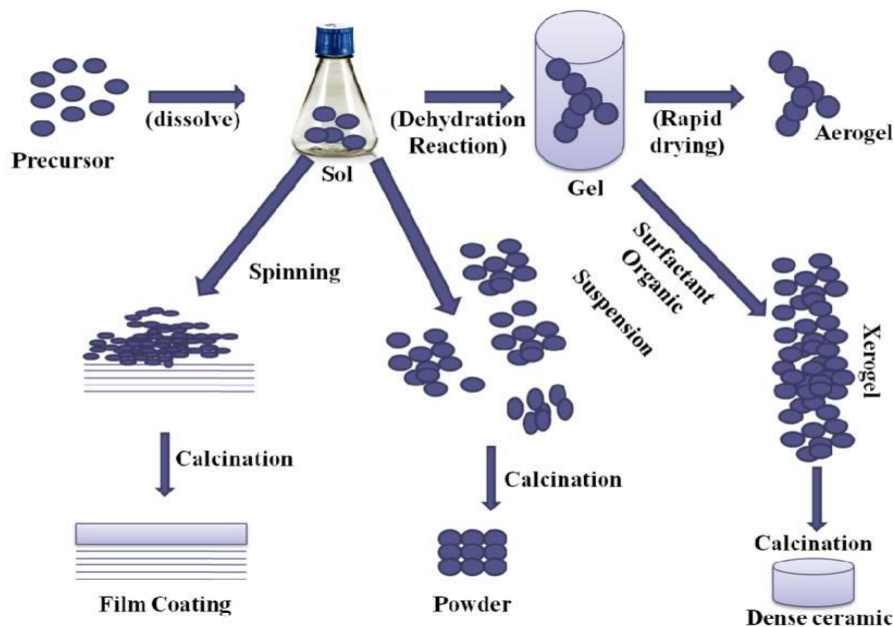


Figure I.5 : Schéma représentatif de la technique sol-gel [64]

I.2.4.3 Méthode de synthèse assistée par micro-ondes

La synthèse par micro-ondes utilise l'énergie des micro-ondes pour produire rapidement des nanoparticules d'oxydes métalliques à partir de précurseurs métalliques. La taille et la forme des particules sont ajustables en modulant le temps et l'énergie, et la méthode est rapide, efficace et économe en énergie. Un contrôle précis des propriétés nécessite toutefois des conditions strictes et des équipements adaptés. [65]

I.2.4.4 Méthode de synthèse verte

La synthèse verte des nanoparticules repose sur l'utilisation de matériaux naturels (plantes, bactéries, champignons) permettant une fabrication écologique. Les extraits végétaux, riches en composés actifs, réduisent les ions métalliques pour former des nanoparticules, ensuite séparées, lavées, séchées puis calcinées pour obtenir le produit final. Cette méthode présente des avantages importants : absence de produits chimiques toxiques, processus simples, rapides et plus sûrs. Toutefois, elle souffre d'un contrôle limité de la taille et de la forme, d'une pureté parfois faible et de rendements variables. De plus, la dépendance à de grandes quantités de matériaux naturels complique l'industrialisation. Ainsi, la synthèse verte est plus respectueuse de l'environnement, mais moins précise et moins productive que les méthodes physiques ou chimiques. [66][67]

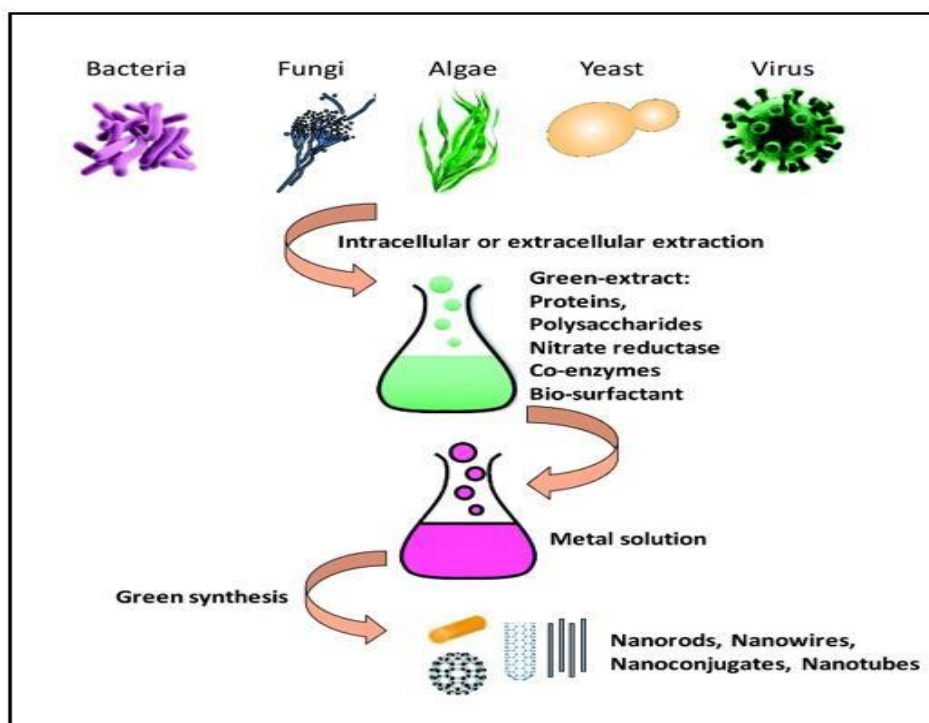


Figure I.6 : Technique de synthèse verte de nanoparticules [68]

I.2.4.5 La méthode hydrothermal

La méthode hydrothermale permet de synthétiser des nanoparticules dans une solution aqueuse chauffée entre 100 et 300 °C sous haute pression dans un autoclave. Les matières premières dissoutes réagissent dans ces conditions extrêmes pour former des particules cristallines dont la taille et la forme sont contrôlées par la température, la pression ou le pH. Après refroidissement, les nanoparticules sont séparées, lavées et séchées. Cette technique produit des matériaux de haute qualité, notamment des oxydes métalliques et des métaux nobles. Elle est largement utilisée dans les catalyseurs, les batteries et divers matériaux énergétiques. [69]

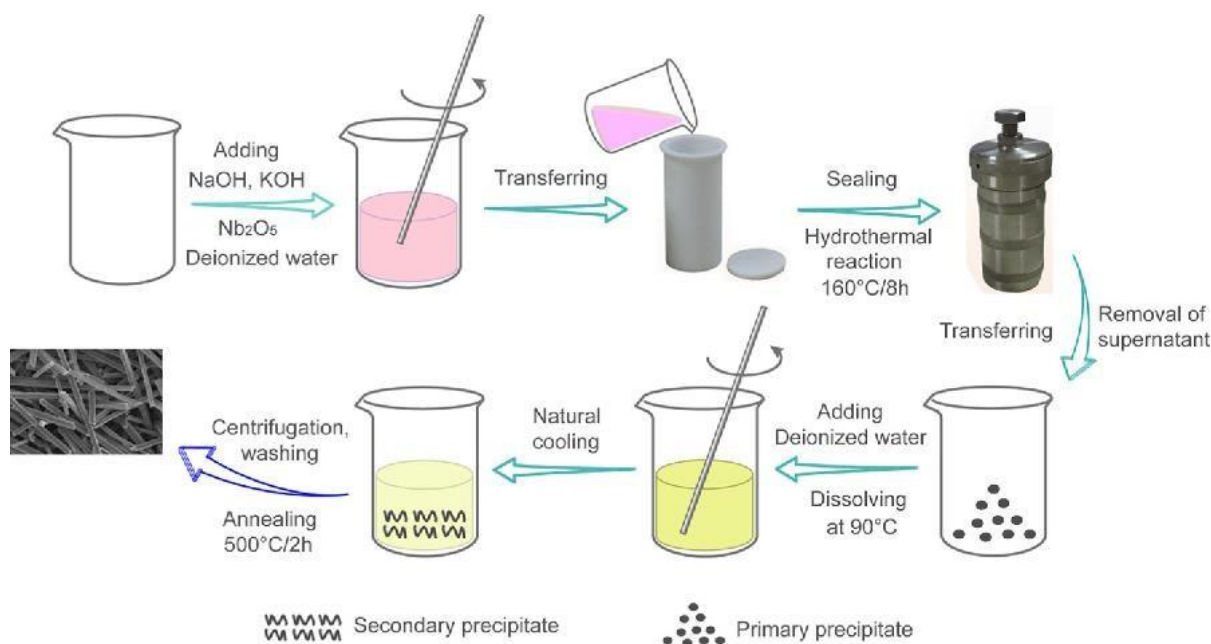


Figure I.7 : La technique hydrothermale pour la synthèse de nanoparticules. [70]

I.2.5 Facteurs affectant la synthèse de nanoparticules d'oxydes métalliques

Plusieurs paramètres jouent un rôle crucial dans la détermination de la taille, de la forme et de la diffusion des nanoparticules au cours du processus de synthèse. Vous trouverez ci-dessous quelques-uns des principaux éléments qui affectent la production de nanoparticules au cours du processus de synthèse:

- Type de matières premières: Le contrôle de la taille des nanoparticules dépend en grande partie de la sélection de produits chimiques et de solvants de départ appropriés. Certains précurseurs peuvent se décomposer rapidement et produire des molécules plus petites et plus stables, tandis que d'autres peuvent nécessiter des conditions plus complexes pour se

décomposer. Certains solvants ont la capacité d'accélérer les processus chimiques ou de rendre les nanoparticules plus stables.[46]

- La concentration: La concentration de précurseurs chimiques et de solvants affecte la taille des particules résultantes. Des concentrations plus élevées ont tendance à augmenter la vitesse de réaction et la croissance des particules, tandis que des concentrations plus faibles produisent des particules plus petites.[46]
- Température et pression: Au cours du processus de fabrication, la température et la pression ont un impact important sur la manière dont les nanoparticules se développent, et toute modification de ces paramètres peut entraîner la formation de nanostructures distinctes. [71]
- Durée de la réaction: La durée du processus de réaction et le temps nécessaire à la formation des particules peuvent également affecter leur taille et leur distribution. Ces facteurs, ainsi que d'autres, jouent un rôle important dans la formation des nanoparticules lors de la fabrication, car l'augmentation du temps de réaction peut entraîner la croissance des particules, tandis que la diminution du temps conduit à la production de particules plus petites. Par conséquent, il est de la plus haute importance de les comprendre et de les surveiller pour obtenir les propriétés souhaitées des nanomatériaux. [71]
- Environnement chimique (pH): Le pH de la solution affecte la stabilité et la forme des particules. De légers changements de pH peuvent modifier la nature de la surface et provoquer l'agglomération des particules ou une réduction de leur taille. [72]
- Processus de fabrication : diverses techniques, notamment le dépôt en fusion, le dépôt chimique en phase vapeur, la synthèse hydrothermale....etc, peuvent être utilisées pour former des nanoparticules. Les effets de ces techniques sur la production de nanoparticules varient. [73]

I.2.6. Caractérisation des nanoparticules

La caractérisation des nanoparticules nécessite un ensemble d'analyses et de techniques visant à déterminer avec précision leurs propriétés physiques, chimiques et structurales. Ces analyses permettent de comprendre le comportement des nanoparticules dans diverses applications, qu'elles soient environnementales, médicales ou industrielles. [74] Voici les analyses les plus importantes utilisées pour caractériser les nanoparticules :

I.2.6.1 Diffractométrie des rayons X (DRX)

Cette analyse permet de déterminer la structure cristalline des nanoparticules. La technologie XRD repose sur l'interaction des rayons X avec les cristaux, où les rayons sont diffractés sous différents angles en fonction de la disposition des atomes dans le cristal. Le motif résultant de cette réaction fournit des informations sur la structure cristalline, l'espacement entre les niveaux atomiques et la présence d'impuretés ou de défauts dans la structure cristalline. Ces informations sont importantes pour déterminer les propriétés des nanoparticules liées à la dureté, à la stabilité chimique et physique. De plus, la DRX peut être utilisée pour estimer la taille des particules à l'aide de la méthode Debye-Scherrer. [75]

I.2.6.2 Microscope Electronique à Balayage (MEB)

Grâce à cette méthode, il est possible d'analyser de manière approfondie la surface externe des nanoparticules. L'échantillon est scanné à l'aide d'un faisceau d'électrons, ce qui donne une image en 3D des particules. Cette méthode donne des données concernant la forme, la taille, la morphologie et la surface, ce qui permet d'évaluer l'agglomération ou la répartition homogène des particules. [76]

I.2.6.3 Microscope électronique à transmission (MET)

Cette technique permet d'observer la morphologie des nanoparticules avec une résolution plus élevée que le MEB. Un très mince faisceau d'électrons traverse l'échantillon, fournissant des détails fins sur la structure interne, notamment la taille et la forme des particules à l'échelle nanométrique. De plus, il fournit des informations sur la structure cristalline des nanoparticules, l'orientation de leurs plans cristallographiques et la disposition des atomes. [77]

I.2.6.4 Analyse de dispersion d'énergie des rayons X (EDX)

Cette technique est utilisée conjointement avec la microscopie électronique (MEB ou TEM) pour déterminer la composition élémentaire d'un échantillon. Lorsque les électrons entrent en collision avec les particules, des rayons X sont émis par les différents éléments de l'échantillon. Ces rayons sont analysés pour déterminer les éléments présents dans l'échantillon et leur concentration. Cette analyse est importante pour déterminer la pureté des particules et la présence d'éventuelles impuretés. [77]

I.2.6.5 Analyse de la taille et de la distribution des particules (PSD)

Cette technique, connue sous le nom de DLS, repose sur la diffusion de la lumière lorsqu'elle frappe les nanoparticules présentes dans la solution. Le degré de diffusion ou de

diffusion de la lumière dû au mouvement aléatoire des particules est mesuré. Sur la base du modèle de dispersion, la taille des nanoparticules et leur distribution dans l'échantillon peuvent être calculées. Cette analyse est très importante car la taille des particules affecte leurs propriétés chimiques et physiques, telles que leur interaction avec d'autres substances et leur stabilité en solution. [78]

I.2.6.6 Analyse des charges de surface (Potentiel zêta)

Il est utilisé pour analyser la stabilité des nanoparticules en solution. Le potentiel zêta mesure la charge de surface des particules et détermine leur capacité à se stabiliser sans s'agglutiner en solution. Les particules avec un potentiel zêta élevé (positif ou négatif) sont plus stables, tandis que les particules avec un faible potentiel zêta peuvent s'agglutiner. [79]

I.2.6.7 Analyse thermogravimétrique (ATG)

Cette technique est utilisée pour mesurer les variations de poids en fonction de la température. Il est utilisé pour déterminer le degré de décomposition thermique ou de modifications chimiques des matériaux. [80]

I.2.6.8 Spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS)

Il détermine la composition chimique et la répartition des éléments à la surface des matériaux en les bombardant de rayons X et en mesurant l'énergie des électrons émis. XPS fournit des informations précises sur les éléments présents et leurs états chimiques à la surface de l'échantillon. En raison de sa grande sensibilité aux couches superficielles (1-10 nm), elle est utilisée pour caractériser les réactions chimiques à la surface des nanoparticules. [81]

I.2.6.9 Analyse spectroscopique (FTIR)

Grâce à cette analyse, il est possible d'identifier les groupes fonctionnels présents à la surface des nanoparticules ou dans leurs composants. Le FTIR effectue un scan à un certain nombre d'ondes, ce qui permet de détecter des liaisons spécialisées (comme C-H, O-H, N-H). L'objectif de cette mission technique est de saisir les différents éléments chimiques potentiels et les interactions entre les nanoparticules. Cette méthode offre également la possibilité d'analyser les mécanismes de modification de surface et de surveiller les évolutions des bandes d'absorption spécifiques. [82]

I.2.6.10 Spectroscopie Raman

Cette analyse repose sur la mesure de la diffusion de la lumière résultant de l'interaction de la lumière avec les vibrations des liaisons chimiques dans les nanoparticules. Cette analyse peut

déterminer la composition chimique et la distribution des liaisons chimiques et est utile pour comprendre la structure moléculaire et les propriétés chimiques de la surface. [83]

I.2.6.11 La spectrométrie UV- Visible

La spectroscopie ultraviolette et visible est une méthode couramment utilisée pour déterminer les propriétés optiques des matériaux. Les nanoparticules, en particulier les métaux comme l'or et l'argent, présentent des propriétés d'absorption distinctes à certaines longueurs d'onde en fonction de leur taille et de leur forme. Il permet de mesurer l'absorption et la réflexion de la lumière dans le domaine ultraviolet et visible, fournissant ainsi des informations sur la bande interdite et les propriétés de transition électronique des nanoparticules. [84]

I.2.7. Application de nanoparticules

I.2.7.1 Biomédecine

Dans la biomédecine, les nanoparticules jouent un rôle clé dans le diagnostic et le traitement des maladies. Elles permettent une administration ciblée des médicaments, réduisant les effets secondaires sur les tissus sains. En imagerie médicale, elles améliorent la qualité des images en servant d'agents de contraste. Elles sont également utilisées en thérapie photothermique pour chauffer et détruire les cellules cancéreuses. Cette approche prometteuse offre des traitements plus précis et efficaces, notamment contre le cancer. [85]

I.2.7.2 Électronique

Les nanoparticules jouent un rôle clé en électronique en permettant de fabriquer des dispositifs plus petits, plus rapides et plus efficaces. Elles sont utilisées dans les transistors nanométriques pour produire des microprocesseurs performants, ainsi que dans les points quantiques qui augmentent la capacité de stockage. Elles améliorent aussi les batteries en augmentant leur densité énergétique et leur durée de vie. Dans les écrans LED et OLED, elles optimisent la qualité d'image et l'efficacité énergétique. Ainsi, elles contribuent fortement au développement des appareils intelligents et portables. [86]

I.2.7.3 Applications industrielles

Les nanoparticules améliorent les propriétés et la durabilité des matériaux dans de nombreuses industries. Elles renforcent les revêtements contre les rayures et la corrosion, et permettent des surfaces autonettoyantes. Ajoutées aux alliages et lubrifiants, elles augmentent la dureté et réduisent la friction, tout en produisant des composites légers et résistants pour l'aviation et l'automobile. Elles optimisent également l'efficacité thermique et servent dans les catalyseurs

chimiques. Dans le textile, elles confèrent aux tissus des propriétés antibactériennes et hydro-résistantes, contribuant à des produits plus performants et durables. [87]

I.2.7.4 Applications environnementales

Les nanoparticules, grâce à leur petite taille et leur grande réactivité, sont très efficaces pour traiter diverses formes de pollution. Elles purifient l'eau en adsorbant les métaux lourds, pesticides et autres toxines, tandis que les nanoparticules magnétiques permettent une séparation rapide et réutilisable. Elles décomposent également les gaz toxiques de l'air par photocatalyse et restaurent les sols contaminés en éliminant ou en transformant les polluants. Leur capacité à concentrer des contaminants présents à très faible quantité facilite leur détection. De plus, elles améliorent les procédés de recyclage et réduisent les déchets industriels. Ainsi, elles constituent un outil puissant pour la protection de l'environnement et la gestion durable des ressources. [88]

I.2.7.5 Activité antimicrobienne

Les nanoparticules offrent une alternative prometteuse face à la résistance croissante des bactéries aux antibiotiques. Elles sont utilisées dans les revêtements antibactériens des dispositifs médicaux, dans la cicatrisation des plaies et dans les systèmes d'administration de médicaments. Elles servent aussi à la détection microbienne rapide et au développement de vaccins antibactériens. Leurs mécanismes d'action incluent le stress oxydatif, la libération d'ions métalliques et des effets non oxydatifs. Grâce à ces mécanismes multiples, il est difficile pour les bactéries de développer une résistance, faisant des nanoparticules une solution innovante pour lutter contre les infections [89].

I.2.7.6 Énergie

Les nanoparticules sont largement utilisées dans le domaine de l'énergie pour développer des solutions innovantes améliorant l'efficacité de la production et du stockage de l'énergie. Dans les cellules solaires, les nanoparticules contribuent à améliorer l'absorption de la lumière et à augmenter l'efficacité de la conversion de l'énergie solaire en électricité, réduisant ainsi le coût de production d'énergie solaire. Ils sont également utilisés dans les batteries, telles que les batteries lithium-ion, pour augmenter la densité énergétique et accélérer les processus de charge et de décharge, améliorant ainsi les performances des appareils électriques tels que les voitures électriques.

I.3. Le procédé plasma

I.3.1. Définition d'un plasma

Le scientifique William Crookes a découvert le plasma pour la première fois en 1879 lors de son étude des tubes à décharge électrique, et le scientifique Irving Langmuir lui a donné ce nom en 1928.[90] Le plasma est défini comme le quatrième état de la matière, constitué d'un gaz chargé contenant de la « lumière ». les particules telles que les électrons et les photons, et les « lourdes » telles que les ions et les molécules se déplaçant indépendamment. Cette condition se produit lorsqu'une énergie suffisante est fournie au gaz, généralement sous forme de chaleur ou d'électricité, qui sépare les électrons des atomes, rendant le plasma conducteur et sensible aux champs magnétiques.[91] Le plasma constitue l'état de matière le plus abondant dans l'univers, remplissant les étoiles et autres corps célestes, présent dans des phénomènes naturels tels que la foudre et les aurores boréales, ou produit artificiellement en fournissant suffisamment d'énergie pour exciter les atomes de gaz. [92]



Figure I.8 : Les différents états de la matière [93].

I.3.2. Dispositif expérimental pour la formation d'un plasma

Dans le cadre industriel, des gaz et une source d'énergie, généralement des décharges électriques, transfèrent de l'énergie pour générer du plasma. [94] L'équipement d'expérimentation utilisé de cette manière est constitué d'une résistance (R), d'une source de tension (U_0) et d'un tube partiellement pressurisé avec du gaz (F). Le tube contient une ou plusieurs électrodes conductrices (E). La figure I.8 montre la possibilité d'une décharge électrique d'intensité I et de tension U [95][96].

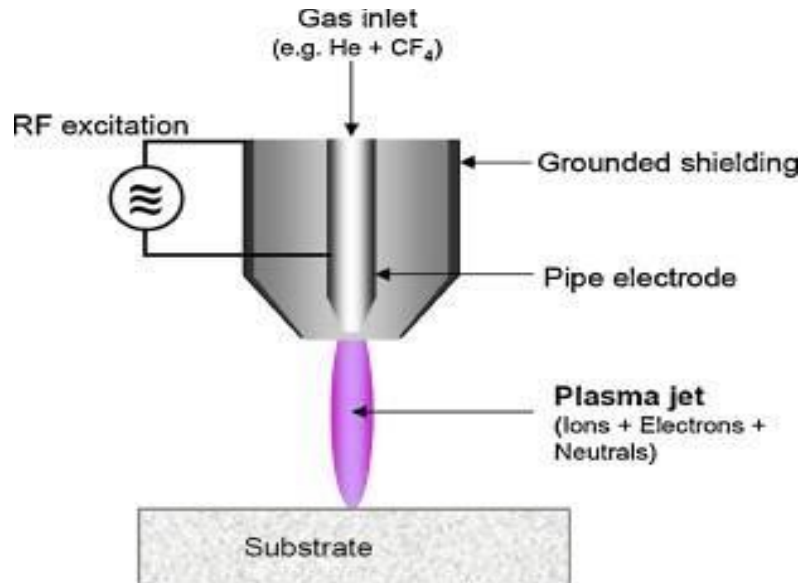


Figure I.9 : Dispositif expérimental pour la formation d'un plasma.[97]

I.3.3. Les différents types de plasma

Les types de plasma dépendent principalement de la température et de l'énergie disponible pour les particules chargées présentes dans le milieu [98]. Sachant cela, le plasma peut être classé en deux catégories principales en fonction de la différence de température des électrons et des autres particules :

I.3.3.1. Plasma thermique « chaud »

L'énergie générée par le courant électrique est collectée par les électrons qui apparaissent entre les électrodes du circuit. Ces électrons perdent très peu d'énergie lorsqu'ils entrent en collision avec des molécules de gaz. De ce fait, la température des électrons (T_e) est plus élevée au début du processus que la température des particules lourdes (T_g). En raison du nombre de collisions qui se produisent entre ces électrons et les particules lourdes, ce qui entraîne une augmentation du bilan de température d'échange ($T_e \approx T_g$) [98]. Jusqu'à ce que ces particules atteignent l'équilibre thermodynamique local (ETL), qui se produit à haute pression et température et est appelé plasma « chaud » ou « thermique » [98][94][99]. Ce type de plasma est difficile à utiliser en laboratoire en raison du coût énergétique élevé de sa génération, de la nécessité d'un milieu réactionnel et de matériaux capables de résister à ces températures et de la dégradation rapide des électrodes.

Les plasmas thermiques sont couramment utilisés dans les réactions de fusion, telles que celles qui se produisent dans les étoiles et le Soleil, où les températures peuvent approcher des millions de degrés Celsius, ainsi que dans les applications de soudage à l'arc et de coupage au plasma. Ils sont également utiles dans l'industrie lourde en raison de leur température élevée, qui leur permet de désintégrer ou d'ioniser complètement les matériaux.[93]

I.3.3.2. Plasma non-thermique « froid »

Dans ce type de plasma, il existe un grand contraste de température entre les électrons (>10000 K) et les particules lourdes (ions et atomes). Les électrons sont à des températures élevées, tandis que les ions et les molécules restent à des températures relativement basses ($T_e > T_g$). [99][98][94][100][101]. L'avantage de ce type de plasma est qu'il peut exister à des températures très basses (même à température ambiante) car la haute énergie n'est présente que dans les électrons, tandis que les autres particules sont relativement froides et ne nécessitent pas beaucoup d'énergie pour se former.

Les applications du plasma non thermique comprennent le traitement de surface, la désinfection, la stérilisation et les équipements électroniques tels que les lampes fluorescentes. Puisqu'il n'est pas nécessaire de chauffer complètement le matériau, ce type de plasma convient aux applications sensibles à la chaleur car il ne nécessite pas de chauffer l'ensemble du matériau. Il peut également être utilisé dans le traitement des gaz et dans l'élimination des polluants de l'air, grâce à sa capacité à catalyser des réactions chimiques à des températures relativement basses.

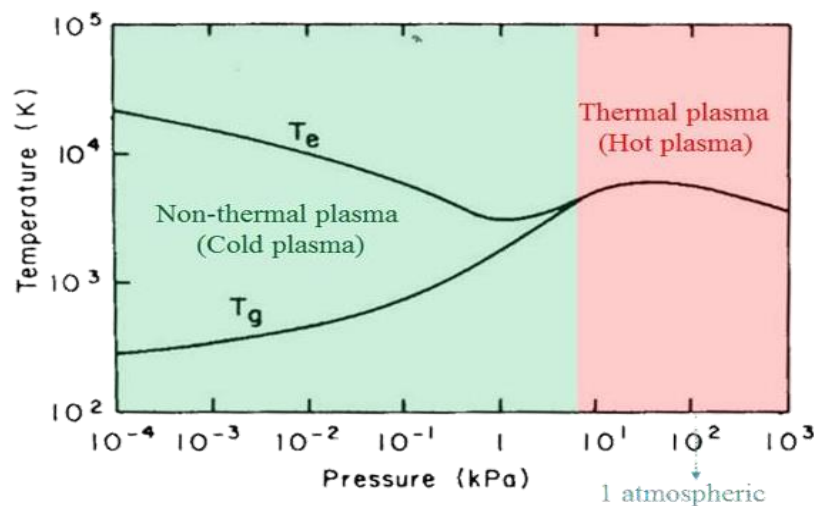


Figure I.10 : Les différents types de plasma qui existent en fonction de la température des types présents et de la pression à laquelle ils existent.[102]

I.3.3.2.1 Techniques de génération de plasma froid

Il existe plusieurs méthodes de production de plasma froid, chacune présentant ses propres avantages et inconvénients. Parmi les principales méthodes utilisées, on peut citer les suivantes :

- ❖ *Décharge électrique* : Cette technique consiste à ioniser un gaz en appliquant un potentiel électrique élevé au gaz présent dans un environnement basse pression. Lorsqu'une haute tension est appliquée, les molécules de gaz gagnent suffisamment d'énergie pour libérer des électrons, convertissant les molécules en ions et en électrons libres, formant ainsi un plasma.[103]

Il existe plusieurs types de décharge électrique, notamment la décharge à barrière diélectrique, où une barrière isolante est placée entre les électrodes pour empêcher une décharge continue et contrôler avec précision l'ionisation du gaz à pression atmosphérique, lui permettant d'être utilisé dans des applications industrielles telles que la stérilisation de surface, le traitement des gaz et la désinfection de l'air. Quant à la décharge en courant continu, elle repose sur l'utilisation d'un courant électrique continu pour ioniser le gaz et est couramment utilisée dans les processus de galvanoplastie et pour produire de la lumière dans des tubes à décharge. Tandis que la décharge micro-ondes dépend de l'utilisation d'ondes micro-ondes (généralement à une fréquence de 2,45 GHz) qui ionisent le gaz et génèrent ainsi du plasma, et est utilisée dans les techniques de communication et la recherche scientifique. Chaque type de décharge électrique a des applications spécifiques basées sur la manière dont le plasma est produit et contrôlé.

- ❖ *Jet de plasma* : Il s'agit d'une technologie dans laquelle le plasma généré par une décharge électrique est utilisé pour faire circuler du gaz à grande vitesse sous forme de jet. Lorsqu'un gaz, tel que l'argon ou l'hélium, est exposé à une décharge électrique ou à un champ électrique à haute fréquence, il ionise le gaz et crée un plasma froid. En raison de sa basse température, le plasma obtenu convient aux applications de précision telles que la biomédecine.[104] Le plasma résultant est forcé à travers une buse étroite pour former un jet fin et dirigé qui peut être utilisé pour traiter des surfaces ou dans des applications médicales telles que la stérilisation des plaies ou la cicatrisation des tissus. En raison de sa capacité à interagir avec les matériaux sans provoquer de dommages thermiques, le plasma-jet convient aux applications impliquant des matériaux biologiques et biomédicaux. [105]
- ❖ *Décharge radiofréquence*: Cette technologie repose sur l'utilisation d'un champ électrique à haute fréquence pour générer du plasma par ionisation du gaz, où un courant électrique

dont les fréquences varient généralement de 1 à 100 MHz est appliqué au gaz à l'intérieur d'une chambre à vide ou à basse pression. Ce qui permet aux électrons du gaz de gagner suffisamment d'énergie pour se libérer de leurs atomes, conduisant à la formation d'un plasma contenant des électrons et des ions libres. Cette technologie permet un contrôle précis des propriétés du plasma telles que la densité et le degré d'ionisation, ce qui la rend idéale pour modifier les propriétés chimiques des matériaux et fabriquer des semi-conducteurs.[106]

En plus des multiples techniques de génération de plasma froid évoquées précédemment, on retrouve la technique du plasma à arc glissant permettant également la production de plasma, qui a été utilisée dans le cadre de cette thèse et décrite en détail par la suite.

I.3.4. Le plasma à arc glissant ou « Glidarc »

Le terme « Glissante » ou « Glidarc » fait référence à la décharge électrique qui a été utilisée dans cette thèse pour créer du plasma (abréviation de la formule anglaise « Gliding Arc Plasma »). En 1988, inventé par H. Lesueur, et développé par C. zernichowski.[107][108]

Elle repose sur la formation d'un arc électrique entre deux électrodes conductrices disposées en forme semi-elliptique espacées sous l'influence d'un courant électrique haute tension (entre 5 et 10 kV). La figure I.10 montre la technique utilisée ici. L'arc commence à un certain point entre les électrodes, puis glisse le long de la surface des électrodes à mesure que de l'air ou un gaz appelé « gaz plasma » circule à travers le système. Lorsque l'arc glisse, le gaz qui s'écoule est ionisé et du plasma se forme. Cette technologie produit du plasma relativement froid ou chaud, ce qui la rend utile dans de nombreuses applications pratiques.[109][110]

Cette technologie a été créée afin d'augmenter la durée de vie des électrodes tout en effectuant des réactions typiques du plasma thermique. Car en réalité, si du plasma chaud est constamment appliqué sur les électrodes, leur durée de vie est relativement courte en raison de la corrosion chimique et thermique qui en résulte. [109][111][112]

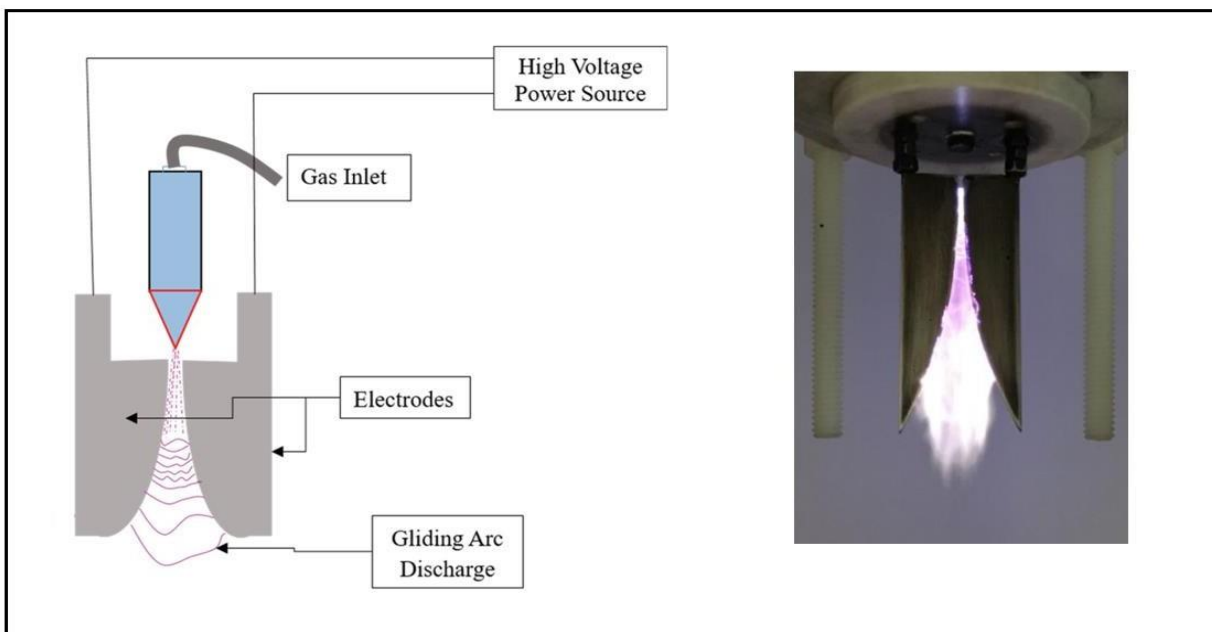


Figure I.11 : Technique plasma à arc glissant GAD. [113]

I.3.4.1 Réactions chimiques dans le plasma GAD

Le plasma GAD est caractérisé par de nombreuses réactions qui peuvent se produire telles que l'ionisation, la dissociation, les excitations, etc., comme indiqué dans le tableau (Tableau I.1). [114][115]

Tableau I.1: Réactions typiques qui se produisent dans la phase plasma GAD à air humide.[114][115]

Types de réaction	Source	Réaction
Ionisation	Attachement d'un électron	$A + e^- \rightarrow A^-$
	Impact d'un électron	$A + e^- \rightarrow A^+ + 2e^-$
	Impact d'un photon	$A + h\nu \rightarrow A^+ + e^-$
Recombination	Ion + Ion	$A^- + B^+ \rightarrow AB$
	Radicaux	$R\bullet + H\bullet \rightarrow RH$
	Ion + Molécule	$A^+ + B \rightarrow AB^+$
	Photon	$A + h\nu \rightarrow A^*$

Excitation	Électron	$A + e^- \rightarrow A^* + e^-$
	Transfert	$A + B^* \rightarrow A^* + B$
Dissociation	Impact de particules lourds	$A_2 + B \rightarrow A + A + B$
	Impact d'un photon	$A_2 + h\nu \rightarrow A + A + h\nu$
	Impact d'un électron	$A_2 + e^- \rightarrow A\cdot + A\cdot + e^-$
Relaxation	/	$A^* \rightarrow A + h\nu$
Transfert de charge	/	$A + B^+ \rightarrow A^+ + B$

NB : \cdot = espèce radicalaire ; * = espèce excitée ; $h\nu$ = photon

Quand on envoie le gaz plasmagène entre les électrodes, il y a une décharge appelée arc glissant qui permet la formation d'espèces primaires et secondaires, comme illustré dans le tableau I.2, suite à des réactions de dissociation.[115]

Tableau I.2: Les principales espèces présentes dans le plasma GAD à air humide.[115]

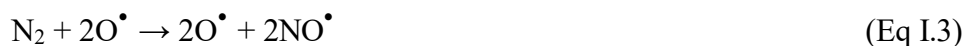
Types d'espèces	Espèces majoritaires
Parents	N_2, O_2, H_2O
Primaires	$OH\cdot, NO\cdot, O\cdot, H\cdot, N\cdot$
Secondaire	$OH\cdot, NO\cdot, HNO_3, HNO_2, NO_2, NO_2\cdot, H^+$ NO_x, H_xO_y

Une étude menée par spectroscopie d'émission a prouvé que les éléments les plus courants dans les espèces primaires sont les radicaux $NO\cdot$ et $OH\cdot$, qui sont formés par la collision de l'espèces parents avec des électrons d'arc [114][103] selon les équations suivantes.

$OH\cdot$ se forme grâce aux molécules H_2O :[116][114][117]



Les radicaux O^{\bullet} permettent alors de casser les liaisons N_2 pour former NO^{\bullet} comme suit [39], [43]:



I.3.4.2 Application du plasma GAD

Les espèces qui forment le plasma GAD dans l'air humide lui confèrent toutes sortes de propriétés (acidification, oxydation, réduction, etc.) ce qui le rend intéressant pour plusieurs types d'applications dans de multiples domaines comme le montre la figure I.11[118][115]

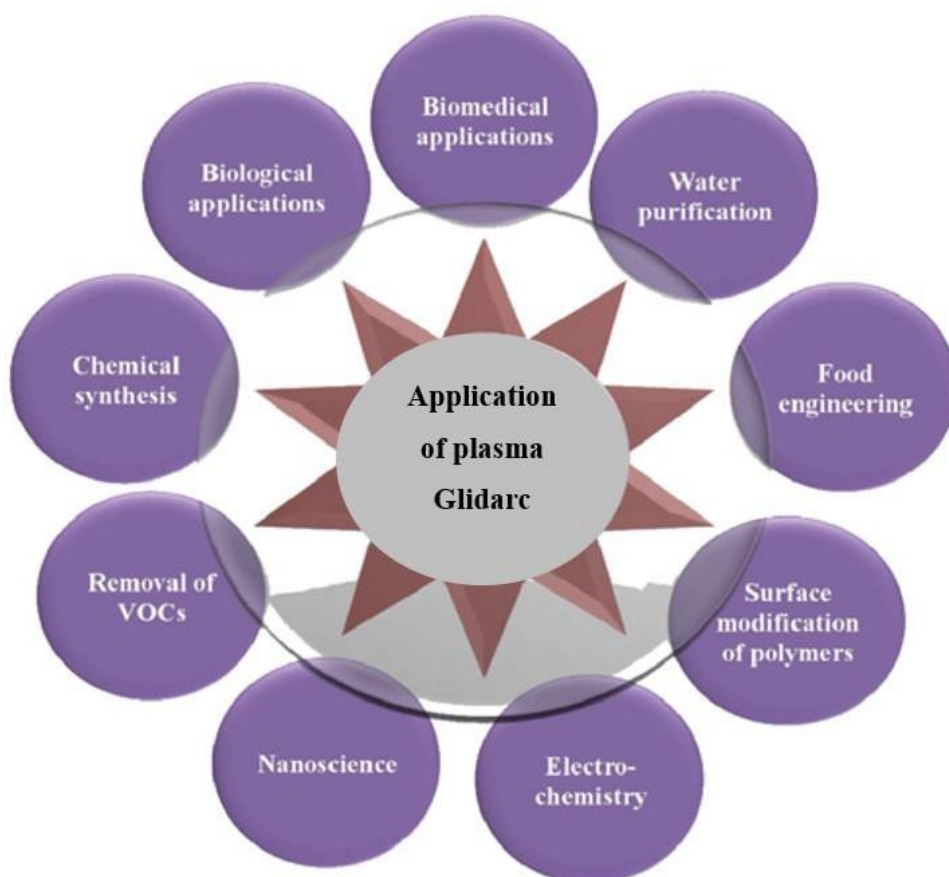


Figure I.12 : Divers domaines d'application du plasma GAD.[119]

- ❖ **Dépollution:** Le plasma à arc glissant est utilisé pour éliminer les polluants de l'air, notamment les gaz nocifs tels que les oxydes d'azote et de soufre (NO_x et SO_x) et les composés organiques volatils (COV), en décomposant ces polluants et en les convertissant en substances moins nocives ou en composants plus sûrs pour l'environnement. En outre, il est utilisé dans la purification de l'eau et le traitement des polluants organiques et

inorganiques, car les radicaux libres et les électrons actifs générés par le plasma agissent pour oxyder et décomposer les polluants présents dans l'eau tels que les colorants, les produits chimiques et les polluants biologiques. [120]

- ❖ **Traitement de surface et stérilisation** : Le plasma à arc glissant permet une stérilisation efficace grâce à la production d'ions, d'électrons et de radicaux libres qui détruisent les membranes cellulaires des micro-organismes et perturbent leurs fonctions vitales. Cette méthode stérilise sans produits chimiques ni chaleur élevée, ce qui la rend adaptée aux instruments médicaux, appareils électroniques et équipements sensibles. Elle atteint facilement les fissures et zones difficiles d'accès, assurant une élimination complète des contaminants. De plus, elle ne laisse aucun résidu chimique, réduisant les risques de recontamination et offrant une solution sûre pour l'environnement. [111]
- ❖ **Production d'hydrogène** : Le plasma à arc glissant décompose les hydrocarbures ou l'eau en rompant leurs liaisons chimiques grâce à des particules très énergétiques, produisant ainsi de l'hydrogène pur. Ce procédé ne nécessite pas de fortes pressions ou températures, contrairement aux méthodes classiques, ce qui le rend plus économe en énergie. Il génère également des sous-produits comme le carbone selon la matière première. L'hydrogène obtenu est ensuite utilisé dans les piles à combustible, l'énergie propre et divers procédés industriels. [121]
- ❖ **Synthèse des nanoparticules** : L'utilisation de plasma froid pour fabriquer des nanoparticules à partir de divers matériaux, comme des métaux ou des composés chimiques, est une technologie innovante et efficace qui s'appuie sur la capacité du plasma à catalyser des réactions chimiques. Cette méthode permet un contrôle précis de la taille et de la forme des nanoparticules, permettant ainsi la production de particules de haute pureté et de taille uniforme, ce qui est crucial pour optimiser leurs propriétés en fonction de diverses applications.[122] Le plasma froid se caractérise également par sa capacité à produire des nanoparticules pures sans nécessiter de processus de purification complexes, ce qui améliore la qualité des produits finaux. De plus, le plasma froid est utilisé pour fabriquer diverses particules, qu'elles soient métalliques, céramiques ou polymères, ce qui en fait une technologie polyvalente qui répond aux besoins de nombreuses industries. Ces avantages font du plasma froid un choix idéal pour des applications telles que la médecine, l'électronique, les revêtements protecteurs et l'augmentation de l'efficacité énergétique.[46]

- ❖ **Production d'énergie** : La production d'énergie par plasma froid consiste à convertir des déchets organiques, de la biomasse ou des gaz naturels en sources d'énergie telles que l'électricité, la chaleur ou des gaz énergétiques. Le plasma décompose les molécules complexes et les transforme en gaz riches en énergie comme l'hydrogène et le monoxyde de carbone. Cette méthode est écologique, car elle réduit les déchets et limite les émissions nocives issues de l'incinération ou des décharges. Elle valorise aussi des ressources renouvelables comme la biomasse. Ainsi, elle contribue à diminuer la dépendance aux combustibles fossiles et à renforcer la durabilité environnementale.[123]

I.4. Synthèse des nanoparticules d'oxyde métallique par plasma GAD

La fabrication de nanoparticules d'oxydes métalliques par plasma GAD est une technologie en pleine expansion dans le domaine des nanotechnologies. [124] Ce qui en fait une méthode de synthèse distincte des méthodes conventionnelles. [125]

Il ne nécessite pas l'utilisation de produits chimiques nocifs et permet un contrôle précis de la taille et de la forme des nanoparticules. De plus, cette méthode permet la synthèse de nanoparticules à des températures relativement basses. Cependant, la synthèse de nanoparticules par plasma froid nécessite une compréhension approfondie des mécanismes impliqués dans le processus de synthèse et une optimisation de leurs propriétés.[124] La synthèse de nanoparticules d'oxyde métallique par plasma froid repose sur l'exposition de la solution contenant le précurseur d'oxyde métallique à former (par exemple, la solution d'acétate de zinc utilisée dans cette étude) à l'environnement plasma, où elle est stimulée par des espèces énergétiques (électrons, ions et radicaux libres) générés par l'ionisation du gaz plasmagène, conduisant à la formation de nano noyaux d'oxyde métallique. Ces noyaux continuent de croître grâce à des réactions chimiques qui se produisent dans le plasma, formant des nanoparticules d'oxyde métallique. La taille et la forme des nanoparticules sont contrôlées en ajustant les conditions du plasma, telles que la pression et le temps d'exposition.[115]

Les espèces NO^\bullet et OH^\bullet générées par l'ionisation du gaz plasmagène sont particulièrement intéressantes dans notre étude car elles ont la propriété d'avoir une forte force rédox. De tous les couples présents dans le réacteur, ce sont ceux qui ont le potentiel standard le plus élevé (E°) ($\text{OH}^\bullet/\text{H}_2\text{O}$: 2,85 V/ENH) et inférieur ($\text{NO}_3^-/\text{NO}^\bullet$: 0,94 V/ENH).[95][109][126][114].

Ces radicaux peuvent donc être utilisés pour réaliser des réactions redox pour former des nanoparticules. En raison de cette spécificité, certains chercheurs l'ont utilisé pour fabriquer des catalyseurs d'oxydes et d'hydroxydes métalliques à l'aide du plasma GAD.

Plusieurs catalyseurs ont déjà été fabriqués, tels que TiO_2 , $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$, Fe_2O_3 , SnO_2 et diverses formes de MnO_2 . Différents précurseurs sont utilisés dans leur production et réagissent avec des espèces radicalaires pour se réduire/s'oxyder, pour former le catalyseur ou l'oxyde métallique final formé. [127] [128][129][130] On peut observer ces divers stimuli et interactions dans le tableau I.3.

Tableau I.3: Les oxydes et hydroxydes métalliques fabriqués par plasma GAD à air humide.[115]

Précurseurs	Oxyde métallique	Réaction de synthèse
SnCl_2	SnO_2	$\text{SnCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Sn(OH)Cl} + \text{HCl}$ $\text{Sn(OH)Cl} + 3\text{OH}^\bullet \rightarrow \text{SnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{Cl}_2$
TiCl_3	TiO_2	$\text{TiCl}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{OH}^\bullet \leftrightarrow \text{TiO}_2 + 3\text{HCl}$
$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Fe_2O_3	$2\text{FeOOH} \xrightarrow{\text{Calcination}} \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$
$\text{TiCl}_3 + \text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$	$\text{TiCl}_3 + \text{SnCl}_2 + 3\text{OH}^\bullet + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{TiO}_2/\text{SnO}_2 + 5\text{HCl}$
KMnO_4	$\alpha\text{-MnO}_2$ $\gamma\text{-MnO}_2$	$\text{MnO}_4^- + \text{NO}^\bullet \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{NO}_3^-$
$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{OO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\gamma\text{-MnO}_2$ $\beta\text{-MnO}_2$	$\text{Mn}^{3+} + \text{OH}^\bullet + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{H}^+$

I.4.1. Principe et mécanisme de la synthèse par plasma GAD

La synthèse de nanoparticules d'oxydes métalliques par plasma à arc glissant repose sur une série de réactions chimiques complexes qui se produisent lorsqu'une solution contenant le précurseur métallique réagit avec des radicaux libres actifs présents dans l'air ou le gaz plasmatisé. Dans ce processus, une solution contenant des composés métalliques (tels que des nitrates ou des chlorures métalliques) est exposée à un plasma froid contenant des molécules actives telles que des ions, des électrons et des radicaux libres (OH^\bullet , NO^\bullet , O^\bullet etc.).[124]

Ces radicaux libres décomposent les précurseurs métalliques et libèrent des atomes ou des ions métalliques à l'état gazeux. Ces ions métalliques réagissent directement avec l'oxygène du plasma ou de l'air pour former un oxyde métallique. Au cours de cette étape, les nanoparticules commencent progressivement à se former grâce au processus d'oxydation et de précipitation. Le plasma froid fournit un environnement riche en molécules actives, favorisant la formation efficace et précise de nanoparticules, ce qui en fait une technologie efficace pour produire des oxydes métalliques de taille nanométrique aux propriétés uniques adaptées à de multiples applications dans les domaines de la technologie, de l'environnement et de l'énergie. [131]

De plus, la fabrication par plasma froid est également une méthode écologique et économique car elle nécessite peu de matières premières, peut être réalisée à température ambiante et ne génère pas de déchets dangereux, fournissant ainsi une méthode de synthèse efficace et écologique pour produire des nanoparticules. [132] De plus, cette méthode de synthèse peut être adaptée pour produire facilement des nanoparticules d'oxydes métalliques à grande échelle. [133]

I.4.2. Paramètres de influençant la synthèse des nanoparticules

La technique de synthèse par plasma à arc glissant repose sur plusieurs facteurs qui influencent l'efficacité et la qualité des nanoparticules ou des oxydes métalliques produits, qui peuvent être contrôlés pour optimiser la taille, la forme et la distribution des particules. Parmi les principaux facteurs qui affectent ce processus, nous mentionnons les suivants :

- La concentration du précurseur : La concentration de précurseurs dans la synthèse du plasma est un facteur majeur affectant la qualité et les propriétés des particules ou des matériaux résultants, de sorte que des concentrations plus élevées de précurseurs conduisent à la formation de particules ou d'agrégats de particules plus grosses en raison d'une abondance accrue d'ions matériels disponibles pour réaction. À l'inverse, une faible

concentration de précurseurs peut conduire à la formation de particules plus petites et plus homogènes, mais peut réduire l'efficacité de la réaction et la quantité de produit final. Un contrôle précis de la concentration du précurseur permet d'ajuster la taille, la forme et les propriétés physiques et chimiques des particules en fonction de l'application souhaitée.[134]

- Tension du plasma : L'effet du plasma pendant le processus de synthèse dépend de la tension électrique nécessaire pour générer l'arc plasma. L'augmentation de la tension augmente l'énergie des électrons et augmente la production des espèces actives, ce qui améliore les réactions chimiques, entraînant une diminution de la taille des nanoparticules fabriquées.[135]
- Le débit de gaz : Le flux de gaz affecte la stabilité du plasma et le taux de transfert de chaleur et de masse au sein du système réactionnel. Un faible débit peut conduire à une réaction plus stable mais lente, tandis qu'un débit élevé peut augmenter la vitesse des réactions mais peut réduire la précision du contrôle de la taille et de la forme des particules.[136]
- Durée d'exposition au plasma : C'est la période de temps pendant laquelle le matériau ou la solution est exposée au plasma actif et c'est l'un des facteurs importants qui affectent les résultats du processus de synthèse. L'augmentation du temps de décharge du plasma permet des réactions plus étendues, conduisant à une plus grande croissance des particules et à la formation de structures cristallines plus claires. Cependant, si le temps de décharge est trop long, cela peut conduire à la formation de très grosses particules ou à la dégradation de matériaux sensibles. En revanche, la réduction du temps de décharge du plasma peut produire des particules plus petites et plus fines, mais peut réduire l'efficacité de la réaction ou la taille du produit final.[137]
- La température du plasma : Bien que le plasma à arc glissant fonctionne à des températures relativement modérées, la température du plasma affecte la mesure dans laquelle les ions métalliques interagissent avec l'oxygène ou d'autres gaz. Des températures plus élevées peuvent conduire à des réactions plus rapides et à la formation de particules ayant une meilleure cristallinité.[137]
- Caractéristiques du matériau cible : La qualité de la surface et la composition chimique du matériau cible affectent la façon dont il interagit avec les molécules actives du plasma. Par

exemple, des surfaces rugueuses ou hétérogènes peuvent conduire à des interactions inégales et à la formation de nanoparticules de tailles différentes.[134]

I.5 Activité antibactérienne

I.5.1 Définition des bactéries

Les bactéries sont des organismes microscopiques simples et unicellulaires caractérisés par l'absence de noyau et par leur matériel génétique sous forme d'ADN circulaire au milieu du cytoplasme. Elles sont considérées parmi les plus petits organismes vivants. Leur diamètre varie entre 0,3 et 2 microns et ils ont des formes différentes. Ils se reproduisent rapidement et efficacement par simple division cellulaire. Les bactéries sont présentes dans tous types de milieux, qu'ils soient terrestres, aquatiques ou aériens, elles jouent des rôles essentiels dans les cycles biogéochimiques, l'agriculture, la médecine et l'industrie. [138]

I.5.2 Structure des bactéries

Les bactéries sont composées d'une paroi cellulaire et d'une membrane entourant le cytoplasme, qui contient un chromosome circulaire. La cellule bactérienne contient une couverture bactérienne solide et cohésive, chargée de protéger la forme de la cellule contre les perturbations résultant de l'influence de l'extérieur. pression, tels que des corps étrangers. Il existe d'autres types qui contiennent une enveloppe externe autour du couvercle appelée capsule. La température appropriée pour la croissance des bactéries est estimée entre 37 et 45 °C, afin qu'elles puissent se multiplier en grand nombre en peu de temps. [139]

I.5.3 Classification des bactéries

La différence dans la capacité des bactéries à utiliser des sources d'énergie, à produire des gaz et à sécréter une quantité de toxines a contribué à l'élaboration de principes pour leur classification et leur diagnostic afin de comprendre la relation entre elles. [140]

- **Classification basée sur la forme**

Les bactéries peuvent être classées en fonction de leur forme, qui peut être sphérique (coccus), en forme de bâtonnet (bacille) ou en forme de spirale (spirille). Cette classification est souvent utilisée pour identifier les bactéries pathogènes. [141]

- **Classification basée sur la coloration de Gram**

Les bactéries peuvent être classées en fonction de leur réponse à la coloration de Gram [142], qui est une technique de laboratoire courante utilisée pour identifier les bactéries. Les bactéries

peuvent être classées en deux groupes : les bactéries à Gram positif, qui ont une paroi cellulaire épaisse et prennent une coloration violette, et les bactéries à Gram négatif, qui ont une paroi cellulaire plus mince et prennent une coloration rose. Cette classification est importante car elle permet de déterminer le traitement antibiotique approprié.[143]

- **Classification basée sur le mode de vie**

Selon leur mode de vie, les bactéries peuvent être classées comme facultatives (capables de survivre avec ou sans oxygène), anaérobies (incapables de survivre en présence d'oxygène) ou aérobies (nécessitant de l'oxygène pour se développer). Cette catégorisation est importante car elle clarifie la façon dont les germes prolifèrent et se dispersent dans divers environnements. [144]

- **Classification basée sur la nutrition**

La façon dont les bactéries se nourrissent peut être utilisée pour les classer en deux catégories : autotrophes (elles fabriquent leur propre nourriture à partir de sources inorganiques) ou hétérotrophes (elles se nourrissent de sources organiques). Cette classification est importante car elle clarifie les mécanismes de croissance et d'alimentation des bactéries.[145]

- **Classification basée sur la pathogénicité**

En fonction de leur capacité à infecter les humains et les animaux, les bactéries peuvent être classées en catégories. Si certaines bactéries sont utiles et peuvent être utilisées dans des processus tels que la production d'aliments fermentés, d'autres sont dangereuses et peuvent entraîner des maladies dangereuses.[146]

I.5.4 Les différents types de bactéries utilisées dans cette étude

- ❖ ***Staphylococcus aureus*** : C'est une bactérie de forme sphérique comme le montre dans la figure I.13 de la famille des Staphylocoque. C'est le chirurgien britannique Alexander Ogston qui l'a découvert en 1880 et l'appelle depuis *Staphylococcus*. Il s'agit de bactéries à Gram positif, de 0,5 à 1 micron de diamètre, que l'on retrouve fréquemment sur la peau et dans les voies respiratoires supérieures chez l'homme. *Staphylococcus aureus* est connu pour sa capacité à coloniser les milieux culturels. De plus, il résiste au sel et peut survivre dans un environnement à 44 °C. Il se caractérise par sa couleur dorée ou jaune et provoque de nombreuses infections différentes, telles que la pneumonie et la dermatite.[147]

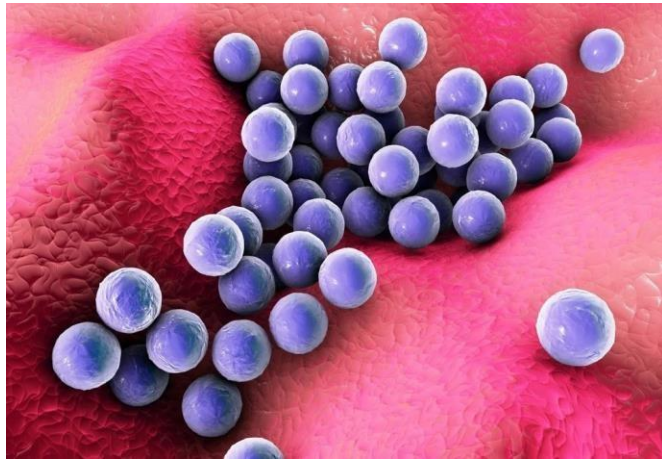


Figure I.13 : Microstructure des bactéries *Staphylococcus aureus*. [148]

- ❖ *Klebsiella pneumoniae* : Il s'agit d'un type de bactérie Gram négatif appartenant à la famille des Enterobacteriaceae. Elle a la forme d'un bâtonnet d'une longueur d'environ 1 à 3 micromètres, comme le montre la figure I.14 ci-jointe, et on la trouve naturellement dans l'intestin humain sans provoquer de lésions. tout dommage dans des cas normaux. Cependant, ces bactéries deviennent pathogènes lorsqu'elles pénètrent dans d'autres endroits du corps, comme les poumons, le sang ou les voies urinaires, entraînant ainsi des infections graves. [149]



Figure I.14 : Microstructure des bactéries *Klebsiella pneumoniae*. [150]

- ❖ ***Escherichia coli*** : connue sous le nom d'E. coli, est une bactérie à Gram négatif appartenant à la famille des Enterobacteriaceae. Elle a la forme d'un bâtonnet et mesure environ 1 à 2 micromètres de long. Elle vit naturellement dans les intestins des humains et des animaux. E. coli fait partie du microbiome intestinal normal et joue un rôle important dans la digestion, en contribuant à la production de certaines vitamines et à l'absorption des nutriments. Cependant, certaines souches d'E. coli sont pathogènes et provoquent diverses maladies, allant des infections des voies urinaires, cause la plus fréquente de ces infections, aux infections gastro-intestinales qui entraînent de graves diarrhées et des intoxications alimentaires.[151]



Figure I.15 : Microstructure des bactéries *Escherichia coli*. [152]

- ❖ ***Pseudomonas aeruginosa*** : Il s'agit d'une bactérie à Gram négatif, appartenant à la famille des Pseudomonadaceae, avec une forme en forme de bâtonnet qui varie de 1 à 5 micromètres de longueur. *Pseudomonas aeruginosa* est capable de survivre et de se développer dans divers environnements, notamment le sol, l'eau et même le matériel médical hospitalier, ce qui en fait une cause fréquente d'infections nosocomiales. Elle infecte souvent les personnes dont le système immunitaire est faible, comme les patients atteints de cancer, les brûlés et les personnes qui utilisent des ventilateurs ou des cathéters

urinaires.[153] Elle est connue pour être l'une des bactéries les plus résistantes aux antibiotiques car elle produit une variété de toxines et d'enzymes qui les détruisent tissu, ce qui rend son traitement difficile.

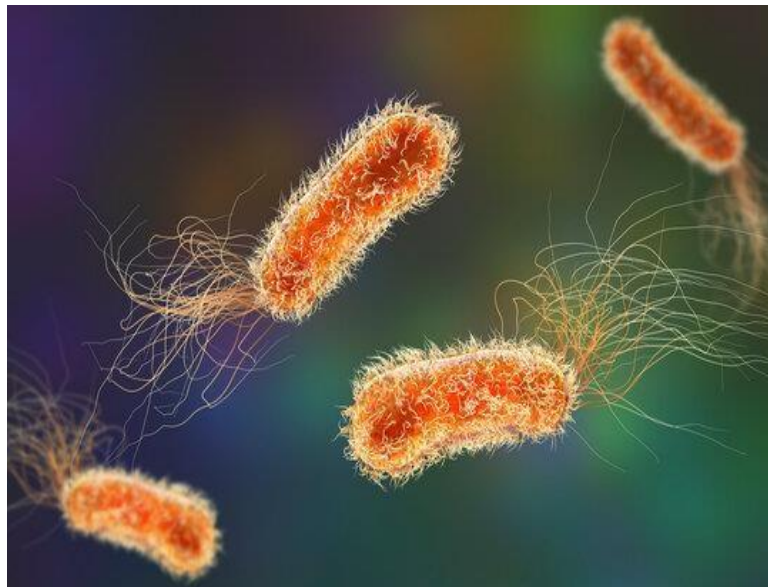


Figure I.16 : Microstructure des bactéries *Pseudomonas aeruginosa*. [154]

I.5.5 Mécanismes d'action des nanoparticules contre les bactéries

Les nanoparticules ont des propriétés antimicrobiennes qui les rendent efficaces pour tuer ou inhiber la croissance des bactéries, des champignons et des virus. En raison de leur grande surface et de leur petite taille, ils peuvent facilement pénétrer dans les cellules microbiennes et libérer des ions toxiques ou stimuler la production d'espèces réactives de l'oxygène (ROS) telles que O_2 , H_2O_2 et OH , entraînant des dommages et la mort des cellules microbiennes.[89] Ces particules affectent également les membranes cellulaires et les processus vitaux tels que la production d'énergie, la synthèse des protéines et l'activité enzymatique. En raison de leurs multiples mécanismes d'action, les nanoparticules sont efficaces contre un large éventail de microbes, réduisant ainsi le risque de développer une résistance microbienne et les rendant utiles dans des applications médicales et industrielles. La montre le mécanisme d'action des nanoparticules contre les bactéries.[155]

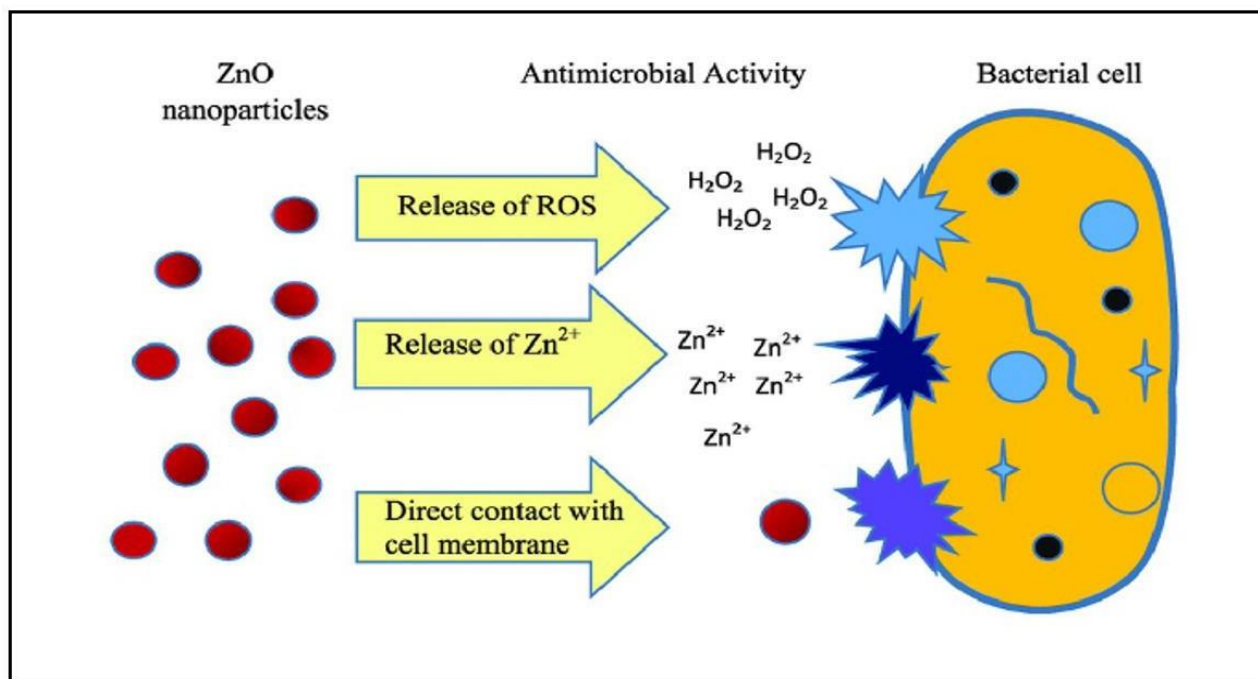


Figure I.17: Mécanismes de l'activité antimicrobienne des nanoparticules métalliques.[156]

I.6 Traitement des eaux usées

Le traitement des eaux usées est un élément essentiel des efforts visant à conserver les ressources en eau et à garantir la qualité de l'eau propre, tant pour l'usage humain que environnemental. L'utilisation intensive de l'eau dans les processus industriels tels que la fabrication, l'exploitation minière et l'agriculture entraîne la production de grandes quantités d'eaux usées chargées de polluants nocifs. Ces polluants comprennent un large éventail de produits chimiques, tels que des composés organiques volatils, des huiles et des graisses, qui peuvent être toxiques lorsqu'ils sont rejetés dans l'environnement sans traitement approprié.

De plus, les eaux usées industrielles contiennent des matières organiques qui se biodégradent, appauvrissant l'oxygène des cours d'eau et menaçant la vie aquatique.[157] En outre, les métaux lourds tels que le mercure, le cadmium et le plomb, que l'on retrouve souvent dans les eaux usées industrielles, sont considérés comme parmi les polluants les plus nocifs, car ils peuvent s'accumuler dans les organismes vivants et avoir de graves effets sur la santé. Par conséquent, le traitement des eaux usées nécessite plusieurs étapes garantissant l'élimination efficace ou la réduction de la concentration de ces polluants avant qu'ils ne soient réutilisés ou rejetés dans l'environnement.[158]

I.6.1 Les eaux usées : Il s'agit d'une eau qui a été utilisée dans des activités domestiques, industrielles ou agricoles et qui est devenue impropre à une utilisation directe sans traitement. Les eaux usées comprennent l'eau provenant du lavage, du bain, de la cuisine, les déchets humains et l'eau utilisée dans les processus industriels et agricoles. Cette eau contient divers contaminants tels que des matières organiques, des produits chimiques, des huiles, des métaux lourds et des bactéries, qui nécessitent des traitements spéciaux pour être réutilisés ou rejetés en toute sécurité dans l'environnement.[159]

I.6.2 Méthodes de traitement des eaux usées

Le traitement des eaux usées varie en fonction de leur source et de leur niveau de pollution, qui peut être efficace contre un type de pollution, mais inapproprié contre un autre type de pollution. Parmi les principales méthodes de traitement des polluants les plus importantes, nous mentionnons les suivantes :

I.6.2.1 Méthodes physiques

Elle repose sur l'utilisation de techniques physiques pour éliminer les polluants solides et le plancton de l'eau polluée sans modifier la composition chimique de l'eau. Ce processus implique plusieurs méthodes telles que la filtration, où l'eau passe à travers des matériaux poreux pour éliminer les particules en suspension ; la sédimentation, qui dépend du fait de laisser les particules lourdes se déposer au fond ; et la flottation, dans laquelle les huiles et les matériaux légers sont éliminés à l'aide de bulles d'air. Le traitement physique est une étape essentielle dans les processus de purification de l'eau et est souvent utilisé comme étape préliminaire avant un traitement chimique ou biologique.[160]

I.6.2.2 Méthodes Chimiques

Cette méthode est souvent utilisée pour traiter l'eau afin d'éliminer les polluants non dégradables ou toxiques difficiles à éliminer par d'autres méthodes, afin d'assurer une meilleure qualité de l'eau et d'éliminer les polluants microscopiques. Cette méthode repose sur l'ajout de certains composés qui provoquent des réactions chimiques qui aident à séparer ou à détruire les polluants. Les techniques de traitement chimique les plus courantes sont la coagulation, où des substances telles que l'alun sont ajoutées pour collecter les fines particules en masses plus grandes faciles à déposer et à éliminer, et la stérilisation au chlore, qui est utilisée pour éliminer les bactéries et les virus.[160] Elle comprend également la technologie d'adsorption, en plus du processus d'oxydation qui utilise l'ozone ou le peroxyde d'hydrogène pour décomposer les matières

organiques et les composés toxiques. Ces technologies sont largement utilisées pour garantir la pureté de l'eau dans les applications industrielles et personnelles.

I.6.2.3 Méthodes biologiques

La bioremédiation utilise des micro-organismes, comme les bactéries et les champignons, pour décomposer les polluants organiques et les transformer en substances inoffensives. Elle convertit les matières organiques complexes en composés simples tels que l'eau et le CO₂. Cette technique peut être aérobie (avec oxygène) ou anaérobie (sans oxygène, produisant du méthane). Elle est économique et efficace pour traiter les déchets liquides tout en réduisant l'usage de produits chimiques. Cependant, elle est limitée pour les déchets industriels très pollués, car les micro-organismes s'adaptent difficilement aux fortes toxicités.[161]

I.6.2.4 Procèdes d'oxydation avancées (POA)

Selon des études, les techniques de traitement traditionnelles, comme la coagulation chimique, la filtration membranaire, le traitement biologique, etc, ne parviennent pas à éliminer complètement certains polluants présents dans l'eau. Pour cette raison, des techniques d'oxydation avancées sont utilisées pour éliminer ces polluants, qui sont un ensemble de processus chimiques visant à éliminer les polluants organiques complexes et les substances toxiques de l'eau et de l'air grâce à la production de molécules oxydantes puissantes, telles que les radicaux hydroxyles (OH^\bullet), qui se caractérisent par leur grande capacité à décomposer les polluants et à les transformer en substances plus simples et inoffensives, comme l'eau et le dioxyde de carbone [162] : Parmi ces principales techniques nous citons les suivantes:

I.6.2.4.1 Traitement UV : Cette technologie consiste à faire passer de l'eau à travers des unités contenant des lampes qui émettent des rayons ultraviolets à des longueurs d'onde spécifiques, souvent dans la gamme des 254 nanomètres, qui est la longueur qui a la plus grande capacité à stériliser l'eau. Cette technologie est efficace, rapide et ne nécessite l'ajout d'aucun produit chimique, ce qui en fait un choix idéal pour stériliser l'eau potable et les eaux usées.[163]

I.6.2.4.2 Oxydation Fenton: Il s'agit d'un processus d'oxydation chimique utilisé pour éliminer les polluants organiques et les colorants dans les eaux usées industrielles en générant de puissants radicaux hydroxyles (OH^\bullet) qui agissent comme des oxydants efficaces résultant de la réaction du

peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) avec les ions fer (II) (Fe^{2+}) comme un catalyseur. Au cours de la réaction, le peroxyde d'hydrogène se transforme en radicaux hydroxyles actifs capables de décomposer des composés organiques complexes, tels que des produits chimiques toxiques et des composés organiques industriels, et de les convertir en composés simples tels que l'eau et le dioxyde de carbone.[164] Ce procédé est facile à mettre en œuvre et relativement peu coûteux, mais nécessite un contrôle minutieux des conditions opérationnelles telles que le pH, la concentration en fer et le peroxyde d'hydrogène pour garantir l'efficacité et la sécurité.

I.6.2.4.3 Oxydation électrochimique: Les processus avancés d'oxydation électrochimique (EAOP) sont efficaces pour éliminer les contaminants de manière respectueuse de l'environnement, sans utiliser de produits chimiques. Il repose sur le passage d'un courant électrique à travers des électrodes conductrices placées dans de l'eau polluée, ce qui produit des radicaux libres tels que les radicaux hydroxyles (OH^\bullet) ou l'ozone à la surface de l'anode, qui sont de puissants oxydants qui décomposent les composés organiques complexes, mais le coût énergétique est le principal défi pour cette technologie.[165]

I.6.2.4.4 Photocatalyse : L'utilisation de la photocatalyse remonte au début des années 1970. En 1972, les scientifiques Fujishima et Honda ont fait une découverte importante en montrant que le dioxyde de titane TiO_2 pouvait être utilisé comme photocatalyseur pour décomposer l'eau en hydrogène et en oxygène sous l'influence de la lumière ultraviolette, une expérience connue sous le nom de « cellule Fujishima-Honda ».[166] Cette méthode a été démontrée par de nombreuses études sur un groupe particulier de composés organiques (pesticides, colorants, acides gras, dérivés de composés aromatiques) obtenus en présence d'un catalyseur. On peut classer ces réactions photocatalytiques en deux catégories principales, en tenant compte également des facteurs influençant l'adsorption et la photocatalyse.

- **photocatalytique homogène :** Les méthodes de catalyse homogène reposent sur l'utilisation d'un catalyseur qui est dans le même état physique que les réactifs, de sorte que le catalyseur soit mélangé directement avec les réactifs, ce qui accélère la réaction chimique en formant des composés intermédiaires avec les réactifs, puis se sépare d'eux à la fin de la réaction. Dans le cas général, ces réactions sont des réactions redox ou des réactions acido-basiques.[167] Les catalyseurs homogènes sont généralement des

composés chimiques, tels que des acides ou des bases fortes, ou des métaux de transition dissous dans des solutions, tels que des composés de platine ou de fer.

- **photocatalytique hétérogène** : Cette technique repose sur l'utilisation d'un catalyseur qui se trouve dans un état physique différent de celui des réactifs. Il s'agit souvent d'un matériau semi-conducteur solide tel que l'oxyde de zinc, qui a été utilisé dans cette étude en raison de ses propriétés multiples et efficaces pour décomposer les colorants organiques en présence de lumière solaire, comme le montre la figure I.18. En plus de la facilité de le séparer des réactifs du fait de la différence d'états physiques entre eux. Les catalyseurs hétérogènes peuvent être utilisés de manière répétée pendant de longues périodes, réduisant ainsi les coûts d'exploitation.[167]

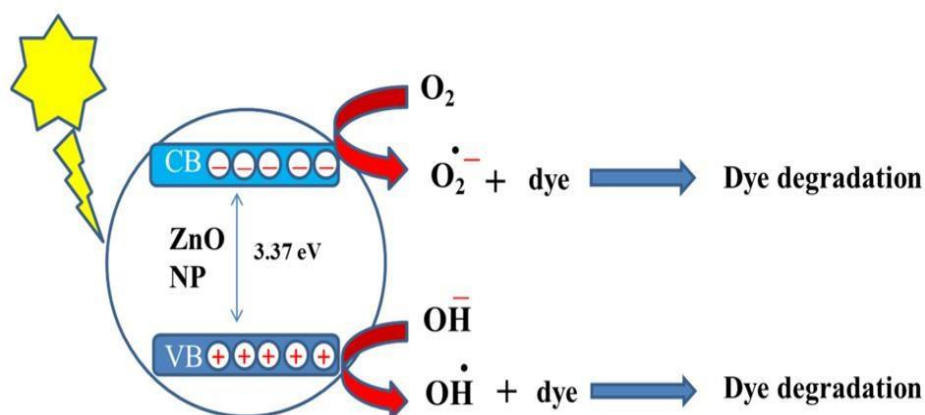


Figure I.18 : Mécanisme de photocatalytique par nanoparticules d'oxyde de zinc. [168]

- **Facteurs affectant l'adsorption et la photocatalyse**

Les facteurs affectant l'adsorption et la photocatalyse se chevauchent dans une large mesure, car les deux processus sont interconnectés et dépendent des interactions de surface et de la contrôlabilité des conditions ambiantes. Si l'adsorbant est un liquide, le processus est contrôlé par plusieurs facteurs principaux.

- **Température** : L'adsorption physique est plus efficace à basse température (phénomène exothermique), tandis que l'adsorption chimique peut être plus efficace à haute température (phénomène endothermique), la température du processus doit donc être ajustée dès le début.[169]

- Le pH de la solution : Le pH affecte la charge de surface de l'adsorbant ainsi que la charge des molécules adsorbées, ce qui affecte le degré d'interaction entre elles. Certains adsorbants sont plus efficaces en milieu acide, d'autres en milieu alcalin.[169]
- Concentration de polluants : Plus la concentration de polluants est élevée, plus les défis rencontrés par les deux procédés sont grands, que ce soit en termes d'adsorption ou de photocatalyse, car lorsque la concentration de polluants augmente, la surface active du catalyseur devient saturée et entraîne une diminution du taux de décomposition.[169]
- Temps de contact : L'augmentation du temps de contact entraîne généralement une augmentation de la quantité d'adsorption jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint. Cependant, une fois l'équilibre atteint, l'augmentation du temps de contact n'entraîne pas une augmentation supplémentaire de la quantité d'adsorption.[170]
- Surface spécifique : Plus la surface du catalyseur ou de l'adsorbant est grande, plus le nombre de molécules réagissantes est grand. Les matériaux aux surfaces nanostructurées offrent une efficacité photocatalytique plus élevée.[170]
- Type de photocatalyseur : La sélection des oxydes métalliques est essentielle dans les processus catalytiques, car ils offrent une grande surface spécifique, une bonne absorption de la lumière et une forte capacité d'oxydation. Ils sont également très stables face aux colorants organiques, assurant une dégradation efficace et durable des polluants. Leur réutilisation renforce leur rentabilité et leur intérêt économique. Grâce à ces propriétés, ils sont largement utilisés pour traiter les eaux usées industrielles et éliminer les polluants organiques.[171]

I.7 Activité antioxydante

I.7.1 Définition des antioxydants : Ce sont des composés chimiques qui empêchent l'action des radicaux libres en transférant des électrons. Ces radicaux sont des molécules instables contenant des électrons uniques qui conduisent à des réactions en chaîne destructrices. Ces radicaux libres se forment à la suite de processus métaboliques naturels dans le corps ou à la suite d'une exposition à des facteurs externes tels que les rayons ultraviolets, la pollution et le tabagisme. Lorsque les radicaux libres s'accumulent en grande quantité, ils peuvent endommager l'ADN cellulaire, les

protéines et les lipides, provoquant ainsi de nombreuses maladies comme le cancer, les maladies cardiaques et l'arthrite. Les antioxydants agissent pour inhiber l'effet des radicaux libres en interagissant avec eux et en les convertissant en molécules moins nocives, ce qui aide à protéger l'organisme des dommages cellulaires et contribue à la prévention des maladies chroniques. [172]

I.7.2 Les types des antioxydants

I.7.2.1 Antioxydants naturels

De nombreuses substances peuvent agir comme antioxydants dans l'organisme vivant, représentées par des vitamines : telles que la vitamine C, la vitamine E et le bêta-carotène (vitamine A) et des minéraux comme le sélénium et le zinc, en plus des composés végétaux (phénols et polyphénols) : tels que les flavonoïdes et les catéchines présents dans le thé, les fruits et les légumes. Ces antioxydants naturels peuvent offrir une protection complète contre une gamme de maladies chroniques.[172]

I.7.2.2 Antioxydants enzymatiques

Les enzymes antioxydantes constituent un mécanisme essentiel de défense de l'organisme contre les radicaux libres et le stress oxydatif. La superoxyde dismutase (SOD) transforme le radical superoxyde en peroxyde d'hydrogène, un composé moins nocif. Ce dernier est ensuite dégradé par la glutathion peroxydase et la catalase en eau et en oxygène. En agissant de manière complémentaire, ces enzymes protègent les cellules des dommages induits par les processus métaboliques ou la pollution. Elles assurent ainsi le maintien de l'équilibre interne et la préservation de la santé cellulaire. [173]

I.7.2.3 Antioxydants synthétiques

Il comprend les composés chimiques qui sont fabriqués et ajoutés aux produits alimentaires, cosmétiques, médicaments, plastiques, etc. pour les protéger contre l'oxydation et la détérioration.[174] Parmi les antioxydants industriels les plus importants, nous mentionnons les suivants:

- BHT (hydroxytoluène butylé) : Il est utilisé comme conservateur dans les aliments et les produits gras pour prévenir l'oxydation des huiles et des graisses.[174]

- BHA (hydroxyanisole butylé) : Semblable au BHT, il est utilisé pour préserver de l'oxydation les produits alimentaires tels que les huiles, les produits de boulangerie et les céréales.[174]
- Acide érythorbique : Un dérivé de l'acide ascorbique (vitamine C), utilisé comme antioxydant synthétique dans les aliments.[172]
- Ascorbate de sodium et palmitate d'ascorbyle : Les dérivés synthétiques de la vitamine C sont utilisés comme antioxydants dans les industries alimentaire et pharmaceutique. [172]
- Acide citrique: Bien qu'il soit naturellement d'origine naturelle, il est utilisé industriellement comme antioxydant pour réduire la réaction de l'oxygène avec les graisses présentes dans les aliments.[172]

I.7.3 Mécanismes d'action des antioxydants

L'action des antioxydants contre les radicaux libres se fait par plusieurs mécanismes. Premièrement, ils neutralisent les radicaux libres en réagissant avec eux et en fournissant un électron, les convertissant en molécules moins réactives et inoffensives, comme le montre la figure I.19. Deuxièmement, ils aident les antioxydants à se recycler ou à se renouveler, leur permettant ainsi de continuer à lutter contre l'oxydation. Certains antioxydants, tels que les enzymes, agissent également pour améliorer les activités naturelles du corps afin d'éliminer les radicaux libres et les substances nocives.[175]

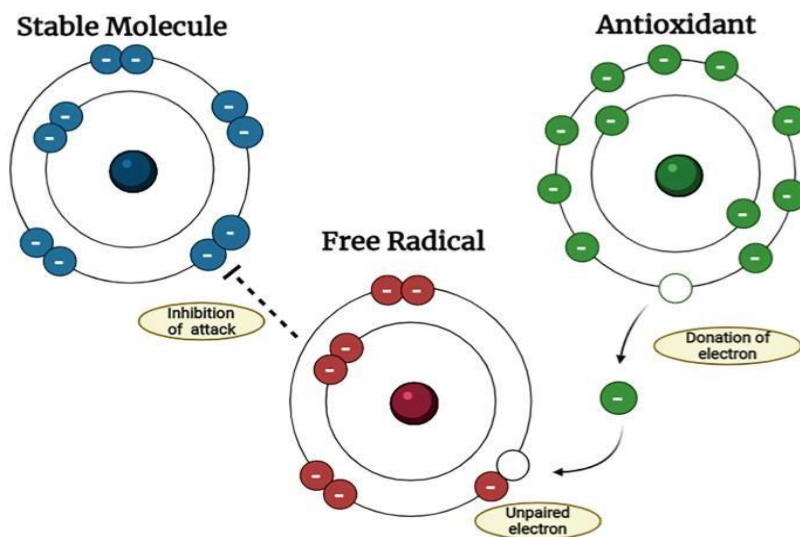


Figure I.19 : L'action des antioxydants contre les radicaux libres.[176]

I.7.4 Le rôle des nanoparticules dans l'antioxydation

Les nanoparticules jouent un rôle majeur dans la lutte contre l'oxydation grâce à leurs propriétés uniques liées à leur petite taille et à leur grande surface, qui augmentent leur capacité à interagir avec les radicaux libres et à les neutraliser avant qu'ils n'endommagent les cellules et les tissus. Les nanoparticules agissent également comme inducteurs d'enzymes antioxydantes telles que la superoxyde dismutase et la catalase, renforçant ainsi les défenses naturelles de l'organisme contre l'oxydation. [177] De plus, les nanoparticules peuvent être chargées en antioxydants, ce qui leur permet d'être libérées lentement et efficacement sur de longues périodes, prolongeant ainsi leur effet protecteur. [177] Ces propriétés les rendent utiles dans des applications médicales pour traiter les maladies chroniques associées au stress oxydatif telles que le cancer et les maladies cardiaques, ainsi que dans l'industrie alimentaire pour maintenir la qualité des produits.

Il existe plusieurs types de nanoparticules utilisées comme antioxydants, chacune ayant des propriétés spécifiques pour combattre le stress oxydatif. Les nanoparticules de TiO_2 possèdent une activité photocatalytique qui favorise la production de molécules antioxydantes sous lumière. Les nanoparticules de ZnO absorbent les rayons ultraviolets, réduisant l'oxydation induite par ces rayons. Les nanoparticules d'or (Au) interagissent directement avec les radicaux libres et sont biocompatibles, tandis que les oxydes de fer (Fe_2O_3 , Fe_3O_4) combinent propriétés magnétiques et antioxydantes. Enfin, les nanoparticules de CeO_2 peuvent alterner entre les états Ce^{3+} et Ce^{4+} , assurant une protection continue et auto-renouvelable contre les radicaux libres. [178]

I.7.4.1 Mécanisme d'action des nanoparticules comme antioxydants

Les mécanismes d'action des nanoparticules en tant qu'antioxydants dépendent de leurs propriétés physiques et chimiques distinctes, ce qui les rend capables de lutter contre l'oxydation de plusieurs manières. Les mécanismes les plus importants par lesquels les nanoparticules agissent comme antioxydants sont les suivants :

1. *Neutralisez directement les radicaux libres* : Il peut réagir directement avec les radicaux libres, qui sont la principale cause d'oxydation. Au cours de cette réaction, les nanoparticules neutralisent les radicaux libres en donnant ou en prenant des électrons, les empêchant ainsi d'endommager les cellules. [179]

2. *Absorption des rayons lumineux nocifs (UV)* : Certaines nanoparticules agissent en absorbant les rayons ultraviolets et autres rayons nocifs, empêchant ainsi la formation de radicaux libres résultant des rayons lumineux.[41]
3. *Libération retardée des antioxydants* : Certaines nanoparticules sont utilisées comme supports d'antioxydants conventionnels (comme la vitamine E ou la vitamine C). Ces substances sont chargées dans les nanoparticules et libérées de manière lente et régulée, fournissant ainsi un effet antioxydant pendant de plus longues périodes et protégeant continuellement les cellules.[41]
4. *Enlèvement des métaux de transition* : Certaines nanoparticules éliminent les métaux de transition tels que le fer et le cuivre des tissus, ce qui peut contribuer à stimuler la formation de radicaux libres via les réactions de Fenton. La suppression de ces minéraux réduit le risque de formation de radicaux libres.[41]
5. *La capacité de s'auto-renouveler* : Certaines nanoparticules comme l'oxyde de cérium (CeO_2) ont la propriété unique de pouvoir s'auto-renouveler entre deux états d'oxydation (Ce^{3+} et Ce^{4+}), leur permettant de continuer à neutraliser les radicaux libres pendant de longues périodes sans être complètement consommées.[180]

I.7.4.2 Méthodes d'évaluation de l'activité antioxydante des nanoparticules

Les nanoparticules ont différents mécanismes d'action en tant qu'antioxydants, en fonction de leurs caractéristiques physiques et chimiques, ce qui les rend capables de lutter contre l'oxydation de différentes façons. Les méthodes les plus couramment employées pour évaluer l'activité antioxydante des nanoparticules sont les suivantes :

➤ **Test DPPH (1,1-diphényl-2-picrylhydrazyl)**

Ce test est basé sur l'utilisation d'un radical libre stable présent dans le DPPH, qui change de couleur du violet au jaune lorsqu'il est exposé à un antioxydant. Les nanoparticules sont mélangées à une solution de DPPH et la modification de l'absorption optique est surveillée par spectroscopie ultraviolette-visible (UV-Vis) si une diminution de l'absorption du DPPH indique une activité antioxydante. Ce test permet de mesurer la capacité des nanoparticules à neutraliser les radicaux libres comme cela a été utilisé dans cette étude.[181]

➤ **Test FRAP (pouvoir antioxydant réducteur ferrique)**

Il est basé sur la conversion des ions fer (III) (Fe^{3+}) en fer (II) (Fe^{2+}) lorsqu'un antioxydant est présent. Cela se fait en mélangeant des nanoparticules avec une solution de fer (III), et la formation d'un composé de couleur bleue est surveillée à l'aide d'un appareil UV-Vis. Plus la production de fer (II) (Fe^{2+}) est importante, c'est-à-dire plus l'absorption est importante, plus les nanoparticules sont efficaces comme antioxydants.[182]

➤ **Test ABTS (acide 2,2'-azino-bis(acide 3-éthylbenzothiazoline-6-sulfonique))**

Il repose sur la génération du radical bleu-vert $\text{ABTS}^{\bullet+}$, qui devient incolore en présence d'un antioxydant. Après que les nanoparticules réagissent avec l'ABTS, la modification de l'absorption optique est mesurée. Il est généralement utilisé pour mesurer la capacité antioxydante dans des environnements aqueux ou organiques afin d'évaluer la capacité des nanoparticules à interagir avec les radicaux libres aqueux.[183]

➤ **Test TAC (Capacité Antioxydante Totale)**

L'activité antioxydante globale des nanoparticules via leur interaction avec une gamme de radicaux libres est évaluée en mesurant l'activité totale à l'aide de diverses techniques, notamment des réactions basées sur la couleur. Cette évaluation donne une idée du pouvoir global des nanoparticules à neutraliser les radicaux libres.[184]

➤ **Test ORAC (capacité d'absorption des radicaux oxygène)**

Son objectif est d'évaluer la capacité des nanoparticules à absorber les radicaux libres produits par l'oxygène. Son principe repose sur l'impossibilité d'oxyder une substance fluorescente par interaction avec les radicaux libres. On évalue la capacité des nanoparticules de matériau fluorescent à prévenir l'oxydation, la diminution de la fluorescence oxydative témoignant de leur activité antioxydante.[185]

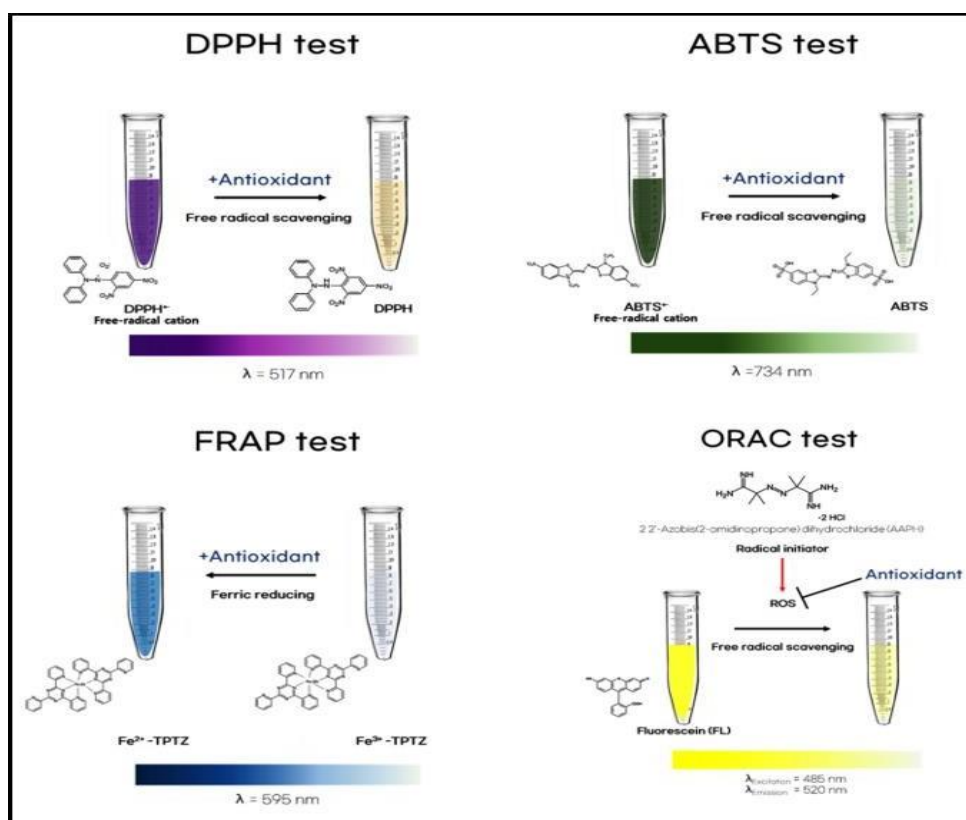


Figure I.20 : Les changements de couleur représentent différentes méthodes d'évaluation de l'activité antioxydante.[186]

I.7.4.3 Avantages des nanoparticules par rapport aux antioxydants conventionnels

Les nanoparticules présentent plusieurs avantages par rapport aux antioxydants conventionnels, ce qui les rend plus efficaces dans de nombreux domaines d'application.

- Efficacité accrue grâce à la petite taille : Les nanoparticules ont une grande surface par rapport à leur volume, ce qui augmente leur capacité à interagir avec les radicaux libres. Cela améliore leur efficacité à neutraliser les radicaux libres par rapport aux antioxydants traditionnels qui peuvent être moins efficaces en raison de leur plus grande taille.[187]
- Interaction directe avec les radicaux libres : Les nanoparticules ont la capacité d'interagir directement avec les radicaux libres, leur permettant d'offrir une protection immédiate et efficace contre l'oxydation. En revanche, les antioxydants conventionnels peuvent nécessiter l'activation de processus de conversion chimique.[188]

- Possibilité de lancer le contrôle : Les nanoparticules peuvent être chargées d'antioxydants conventionnels, ce qui leur permet d'être libérées lentement et contrôlées en cas de besoin, prolongeant ainsi leur durée d'efficacité. Les antioxydants conventionnels, lorsqu'ils sont utilisés seuls, peuvent agir rapidement mais pendant une courte période et peuvent donc ne pas offrir une protection à long terme.[188]
- Haute stabilité : La stabilité chimique des nanoparticules est souvent supérieure à celle des autres antioxydants, ce qui les rend moins susceptibles de se dégrader ou de perdre rapidement leur activité. Cela lui confère un avantage significatif dans les domaines industriels et médicaux où la stabilité à long terme est d'une grande importance.[188]
- Interaction avec divers polluants : Certaines nanoparticules peuvent réagir simultanément avec plusieurs types de radicaux libres et de composés oxydants, ce qui les rend efficaces pour traiter différents états d'oxydation.[189]

I.7.4.4 Diverses applications des nanoparticules comme antioxydants

- ❖ Applications cosmétiques : Les nanoparticules sont utilisées en cosmétique pour protéger la peau de l'oxydation provoquée par les rayons UV et la pollution, réduisant ainsi les rides et les taches. Grâce à sa petite taille, il pénètre efficacement dans la peau, ce qui renforce l'effet de ces préparations et prolonge leur efficacité.[190]
- ❖ Applications médicales : Les nanoparticules antioxydantes sont utilisées pour traiter les affections associées au stress oxydatif, telles que le cancer, les maladies cardiaques et la maladie d'Alzheimer, en protégeant les cellules et en améliorant l'efficacité des médicaments, elles leur permettent d'être administrées avec précision dans les zones endommagées. C'est également un agent majeur en neurothérapie et en radioprotection. [173]
- ❖ L'industrie électronique : Dans les revêtements protecteurs des appareils électroniques, on utilise des nanoparticules antioxydantes pour prévenir l'oxydation et la corrosion qui pourraient altérer les performances de ces appareils au fil du temps.[191]
- ❖ L'industrie pharmaceutique : Dans l'industrie pharmaceutique, les nanoparticules sont utilisées pour améliorer la stabilité des médicaments sensibles à l'oxydation en les encapsulant et en les protégeant de la dégradation. Ils sont également utilisés dans les systèmes d'administration de médicaments, car ils permettent une libération ciblée et lente

du médicament, ce qui augmente l'efficacité du traitement et réduit les effets secondaires. Ces propriétés rendent les nanoparticules utiles dans le développement de nouveaux médicaments plus efficaces et offrant une meilleure réponse au traitement.[192]

- ❖ Lutte contre la pollution atmosphérique : Dans les systèmes de filtration de l'air, certaines nanoparticules sont employées afin de combattre les radicaux libres et les polluants atmosphériques qui pourraient avoir un impact néfaste sur l'environnement et la santé. [193]

Chapitre II
Matériels et
méthodes

II.1. Matériels

II.1.1. Matériels chimiques

Des produits chimiques de qualité analytique sans purification supplémentaire ont été utilisés pour créer des NPs d'échantillons de ZnO pur et dopée au Cu sans purification supplémentaire. Acétate de zinc de haute pureté ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), acétate de cuivre ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), CR ($\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{Na}_2\text{O}_6\text{S}_2$) (696.66 g/mol), MB ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$) (319.852 g/mol) et BCB ($\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{ClN}_3\text{O}$)₂ (385.96 g/mol), ont été achetés auprès de Sigma-Aldrich. De l'eau distillé a été utilisée pour préparer tous les mélanges de NPs ZnO non dopée et dopée au Cu.

II.1.2. Matériels biologiques

Les souches bactériennes utilisées dans cette étude ont été fournies par le laboratoire d'analyses médicales El-Medjed à la wilaya d'El Oued. Les souches ont été inoculées sur de la gélose nutritive et conservées à 4°C au réfrigérateur pour des tests ultérieurs. Le tableau suivant montre les types de Gram bactériennes et les maladies qu'elles provoquent.

Tableau II.1: Tests de pathogénicité des souches.

Souche	Gram	Pathogénèse
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	Gram (-)	<ul style="list-style-type: none"> ○ Infections hospitalières. ○ Infection chez les personnes faiblement immunitaires.
<i>Klebsiella pneumoniae</i>	Gram (-)	<ul style="list-style-type: none"> ○ Pneumonie ○ Infection de la plaie
<i>Escherichia coli</i>	Gram (-)	<ul style="list-style-type: none"> ○ Infections respiratoires ○ Infections du système urinaire
<i>Staphylococcus aureus</i>	Gram (+)	<ul style="list-style-type: none"> ○ Intoxication alimentaire ○ Infections du nez, des oreilles et de la gorge

II.2. Méthodes

II.2.1. Synthèse de nanoparticules par plasma GAD

II.2.1.1. Préparation les solution précurseurs

- **Oxyde de zinc pur**

L'acétate de zinc a été sélectionné comme précurseur pour la synthèse des NPs de ZnO, en raison de sa solubilité et de sa stabilité exceptionnelles dans l'eau, associées à la libération douce des ions zinc pendant la synthèse. 20 g d'acétate de zinc ($M = 219,5 \text{ g/mol}$) ont été dissous dans 1000 ml d'eau déminéralisée. Pour garantir une solution de précurseur homogène, la solution de précurseur obtenue a été agitée en continu à l'aide d'agitateurs magnétiques pendant une demi-heure.

- **Oxyde de zinc dopée (2% Cu)**

Tout d'abord, une solution précurseur de cuivre a été préparée en pesant avec précision 466 mg d'acétate de cuivre ($M=199.65 \text{ g/mol}$), suivi de sa dissolution dans 1000 ml d'eau déionisée afin d'obtenir une solution homogène de précurseur de cuivre. Parallèlement, une solution précurseur de zinc a été préparée en dissolvant 20 g d'acétate de zinc ($M=219.5 \text{ g/mol}$) dans 1000 ml d'eau déionisée, pour assurant une solution précurseur homogène les deux solutions précurseurs obtenues ont été agitées en continu à l'aide d'agitateurs magnétiques pendant une demi-heure.

II.2.1.2. Exposition de la solution au plasma

L'utilisation de la technologie de plasma froid, en particulier le réacteur plasma à arc glissant (GAD), a facilité la synthèse des NPs. Le réacteur était constitué de deux électrodes parallèles en acier inoxydable séparées de 3 mm et les électrodes étaient fixées par un support en résine [17]. Comme le montre la littérature (Figure II.1) [194][195]. La solution a été grossièrement ajustée en dissolvant de l'acétate de zinc dans de l'eau déminéralisée pour obtenir une solution homogène. 100 ml de solution d'acétate de zinc ont été exposés au plasma sous agitation pendant 15 min sous les électrodes du réacteur à plasma à une distance de 50 mm au dessus de la solution cible dans une zone ouverte jusqu'à ce que la couleur de la solution passe de transparente à trouble.

Pour l'échantillon d'oxyde de zinc dopée au Cu à 2%, le processus de fabrication a commencé sérieusement en exposant 100 ml de solution d'acétate de zinc dihydraté à une plume de plasma non thermique à une distance de 7 cm. Cette exposition a été réalisée tout en maintenant une agitation lente et continue à température ambiante pendant 1 minute. Ensuite, 100 ml de

solution d'acétate de cuivre ont été ajoutés goutte à goutte en continu tandis que la solution était davantage exposée sous la plume de plasma. L'articulation a continué à être exposée au plasma pendant 15 minutes jusqu'à ce que le changement de couleur du bleu clair au vert clair soit clairement observé. Comme le montre la (Figure II.1).

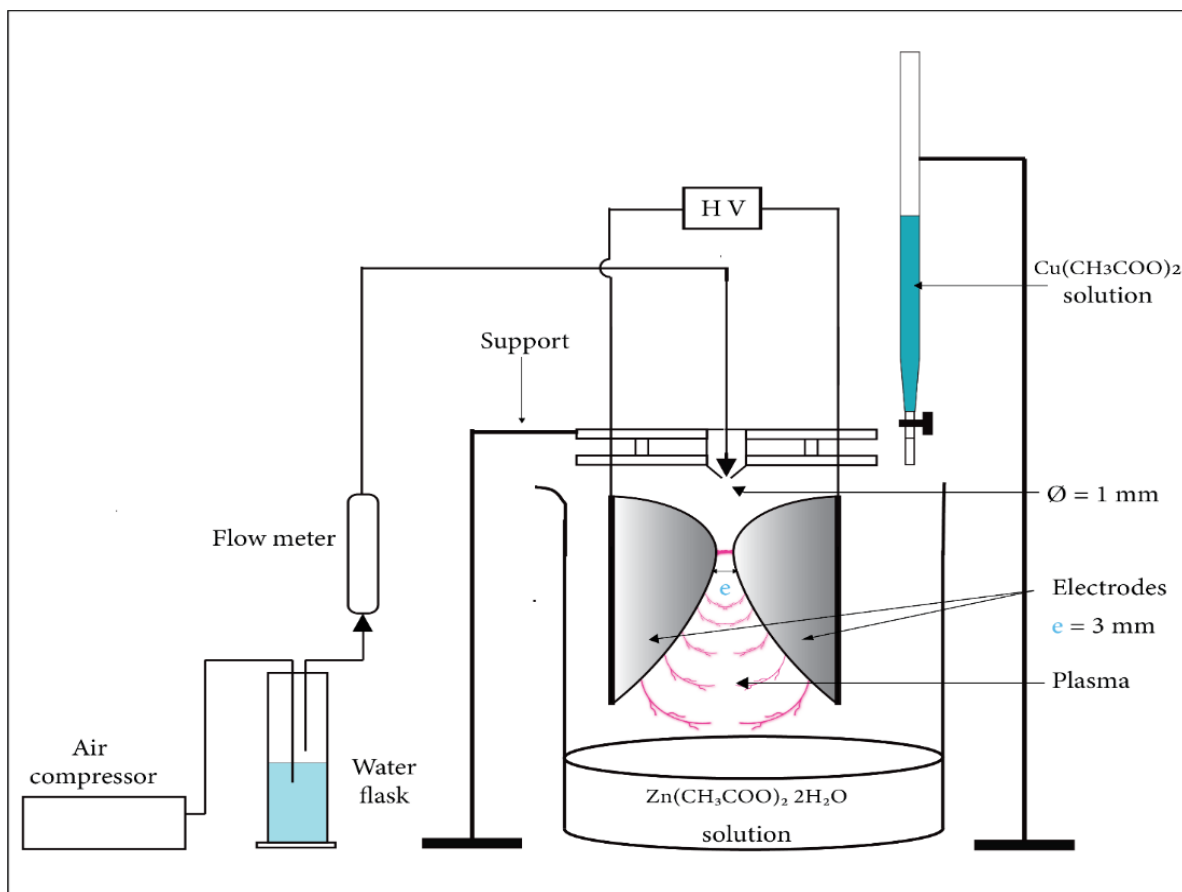


Figure II.1: Schéma du réacteur à décharge à arc glissant (GAD)

II.2.1.3. Récupération de la solution

Le précipité résultant, contenant des nanoparticules de ZnO non dopée et dopée au Cu à 2% séparément, a ensuite été soigneusement collecté, rincé abondamment à l'eau déminéralisée pour éliminer les impuretés résiduelles, puis filtré.

II.2.1.4. Séchage et calcination

Les poudres humides résultantes ont été soumises à un chauffage sur une plaque chauffante à 100 °C pour éliminer l'eau. Enfin, les poudres obtenues ont été recuites à 700 °C pendant 4 h pour éliminer tout résidu organique et catalyser la cristallisation, puis broyées pour obtenir des nanoparticules de ZnO non dopée et dopée au Cu comme le montre dans la figure II.2.

Finalement, les échantillons de ZnO dopée au Cu à 4% et 6% ont été préparés en répétant précisément la même procédure de synthèse, en ajustant soigneusement la quantité d'acétate de cuivre utilisée pour obtenir les niveaux de dopage souhaités soit 932 mg et 1398 mg respectivement.



Figure II.2 : Les poudres de NPs de ZnO non dopée et dopée au Cu à 2%, 4% et 6%

II.2.2. Caractérisations

Plusieurs techniques avancées ont été utilisées pour caractériser les nanoparticules étudiés, à savoir la spectroscopie de diffraction des rayons X, (XRD), le microscope électronique à balayage (MEB), les rayons X à dispersion d'énergie (EDX), l'analyse thermogravimétrique (ATG), l'analyse de charge de surface (potentiel zêta), l'analyse de la taille et de la distribution des particules (PSD), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la spectroscopie de diffusion Raman, ainsi que l'utilisation du spectrophotomètre ultraviolet visible (UV-visble).

II.2.2.1. Diffractométrie des rayons X (DRX)

XRD est un outil analytique important qui est principalement utilisé pour confirmer les structures cristallinité d'un échantillon solide, orientation du monocristal, constantes de réseau, degré de cristallinité, dimension de cellule unitaire, pureté de phase, géométrie et pour déterminer

la taille moyenne des nanoparticules [196], les spectres XRD peuvent être obtenus en mesurant les angles auxquels le X- le faisceau de rayons est diffracté par les plans cristallins de l'échantillon, et dans les cristaux, les atomes sont généralement disposés selon un motif périodique en trois dimensions, et lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique interagit avec le cristal, il est diffusé par les atomes voisins du cristal [197].

Ce phénomène de diffraction résulte de l'interaction constructive entre la matière et les rayons X. L'interférence est constructive lorsque les ondes réfléchies par deux plans cristallins successifs sont en phase, c'est-à-dire que le déphasage entre ces deux ondes est un multiple entier de la longueur d'onde du rayon X incident (λ). Pour observer un pic de diffraction selon la loi de Bragg (voir figure II.3), la différence de chemin optique parcourue par le rayonnement entre les plans cristallins ($2d \sin \theta$) doit être égale à un multiple entier de λ , où d représente la distance entre les deux plans cristallins (hkl) et θ est l'angle de diffraction.[198]

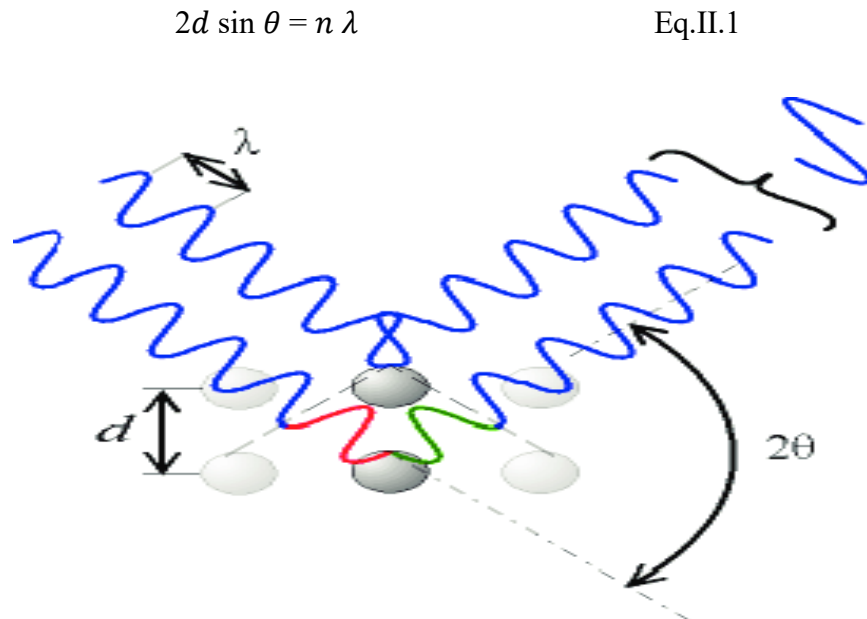


Figure II.3 : Schéma de la diffraction des rayons X dans un cristal [199]

Cette méthode présente un intérêt car le diffractogramme obtenu représente la phase cristalline d'une poudre. Lorsque la poudre est composée d'un mélange de phases, le diffractogramme sera formé par la superposition des signatures de chaque phase. Ainsi, il est

envisageable de déterminer la nature de chaque phase cristalline d'un mélange si la signature de chaque phase a déjà été identifiée et enregistrée dans une base de données distincte. [200]

On peut également calculer la taille du cristal (D) en utilisant l'équation de Scherrer, en ayant connaissance de la longueur d'onde des rayons X envoyés par la source (λ), de la largeur à mi-hauteur d'un pic du diffractogramme obtenu (β) et de l'angle de diffraction (θ) auquel il se présente : [201]

$$D = 0,9 \cdot \frac{\lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad \text{Eq.II.2}$$

Les nanoparticules ont été caractérisés par spectroscopie de diffraction des rayons X (rayons X), où le catalyseur, préalablement broyé, est placé sur un porte-échantillon en monocristal de Si poli et recouvert d'une fine couche puis introduit dans un diffractomètre Bruker -D8 Advance utilisant la géométrie de Bragg. Des radiographies sont réalisées sur l'échantillon à l'aide d'une anode en cuivre ($K\alpha=0,15418$ nm). L'étude a été réalisée pour des angles $2\theta = 10^\circ$ à 100° , avec un incrément de $0,015^\circ$ et un temps d'intégration de 4 minutes. La détection est réalisée à l'aide d'un détecteur de technologie Lynx Eye XE-T.

II.2.2.2. Microscopie électronique à balayage (MEB) et analyse dispersive en énergie (EDX)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est un processus de test qui scanne un échantillon avec un faisceau d'électrons pour produire une image agrandie pour l'analyse. La méthode est également connue sous le nom d'analyse MEB ou microscopie MEB et est utilisée très efficacement en microscopie électronique à balayage.[202] est effectué à fort grossissement, génère des images haute résolution et mesure avec précision des échantillons ou des matériaux fins.

Un faisceau d'électrons, crée par un canon à électrons, vient balayer la surface de l'échantillon afin d'en extraire ses électrons qui sont ensuite accélérés par un champ électrique puis détectés. Plusieurs types d'électrons peuvent être émis lors de l'opération mais ceux analysés ici sont les électrons secondaires permettant d'aller à une profondeur de 10 nm. La quantité d'électrons collectés sera différente selon leur provenance à la surface de l'échantillon permettant d'acquérir des informations sur sa topographie.[115]

Des rayons X peuvent aussi être émis lors de l'impact avec le faisceau d'électrons et ceux ci servent à l'analyse EDX. Ils permettent d'obtenir des informations sur la nature chimique des

atomes présents dans l'échantillon. La résolution latérale est de l'ordre de 1 micron et des éléments présents en concentration atomique supérieure à 1% peuvent être détectés.[115]

En pratique, le catalyseur préalablement broyé est placé sur un film adhésif de carbone lui même déposé sur un support en aluminium. Une couche de chrome de 8 nm est pulvérisée sous vide avec un Sputter Metal 208HR (Cressington). Le microscope électronique à balayage utilisé est un(Leo Supra 55 – Zeiss Inc) qui travaille à 15Kv.

II.2.2.3. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique d'échantillons d'oxyde de zinc pur et dopée au Cu à différentes concentrations de 2%, 4% et 6% est réalisée en plaçant l'échantillon dans un analyseur thermogravimétrique (modèle TGA/SDTA 851e). Tout d'abord, nous enregistrons le poids initial des échantillons, puis nous les chauffons à une vitesse spécifique de 10 °C/min dans une atmosphère oxydée jusqu'à des températures élevées allant de 800 °C, où l'appareil enregistre le changement de poids avec l'augmentation de la température et détecte la perte de poids due à l'évaporation ou à la décomposition des composés de l'échantillon. Ces données permettent d'analyser la stabilité thermique du matériau et les interactions potentielles.

II.2.2.4. Analyse des charges de surface (Potentiel zêta) et l'analyse de la taille et de la distribution des particules (PSD)

L'analyse de la charge de surface est réalisée à l'aide de la technologie Zeta Potentiel pour mesurer le potentiel de surface des molécules en solution, qui est un indicateur de leur stabilité [203]. Cette analyse a été réalisée sur des échantillons d'oxyde de zinc pur et dopée au Cu, où tous les échantillons ont été dispersés dans un milieu liquide (eau) puis passés à travers un champ électrique. Les molécules répondent à ce champ par un mouvement, et ce mouvement est mesuré à l'aide de l'appareil spécialisé Zetasizer Nanoseries qui a été utilisé pour effectuer cette analyse, qui permet d'analyser le mouvement des molécules et de calculer le potentiel de surface. La valeur du potentiel zêta indique la stabilité des molécules ; Plus la valeur est éloignée de zéro (positive ou négative), plus les molécules sont stables en solution [204].

Concernant l'analyse de la taille et de la distribution des particules (PSD), la technologie de diffusion dynamique de la lumière (DLS) a été utilisée pour mesurer la taille et la distribution des particules dans les échantillons étudiés (ZnO pur, 2%Cu, 4%Cu et 6%Cu) . Cette technique repose sur le passage d'un faisceau de diffraction de lumière laser à travers l'échantillon et la mesure de la diffusion de la lumière pour déterminer la taille des particules[78]. L'appareil affiche

les résultats sous forme de distribution granulométrique (PSD), qui indique la proportion de particules pour chaque taille spécifique, ce qui permet de comprendre l'uniformité ou la variation de la taille des particules dans l'échantillon. [205]

II.2.2.5. Analyse spectroscopique (FTIR)

La spectroscopie FTIR est une technique unique qui permet d'effectuer une analyse chimique des échantillons préparés, des propriétés fonctionnelles et des informations structurales du composé. Les échantillons d'oxyde de zinc non dopée et dopée au Cu se distinguent par des pics distincts dans le spectre (FTIR). Ce qui indique la présence de groupes fonctionnels distincts et correspondants. Des comprimés sont formés à partir de chacun de ces composés avec du Bromure de Potassium (KBr) après les avoir bien broyés, puis le spectre infrarouge (modèle : IR Affinity-1, Shimadzu Corporation, Japon) est ensuite mesuré dans la gamme spectrale comprise entre $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ [206].

II.2.2.6. Spectroscopie Raman

Il permet de déterminer la structure moléculaire et chimique ainsi que les vibrations des matériaux en mesurant la diffusion inélastique de la lumière. Lorsque la lumière laser est projetée sur un échantillon, une petite partie de celle-ci se diffuse avec un changement de fréquence qui dépend de vibrations moléculaires spécifiques. Il s'agit d'un phénomène appelé effet Raman qui fournit des informations détaillées sur les liaisons chimiques, les phases cristallines et les interactions dans l'échantillon du matériau étudié.[207]

L'analyse Raman d'échantillons de ZnO pur et dopée au cuivre à différentes concentrations a été réalisée par spectroscopie (modèle : Inv Raman, Renishaw) en plaçant la poudre d'échantillon de nanoparticules directement sur un porte échantillon spécial (généralement une plaque de verre ou de métal) et en s'assurant qu'elle est fixé au support, le laser est ensuite projeté sur l'échantillon et pour obtenir des résultats fiables, l'échantillon doit être focalisé avec précision. L'appareil enregistre des données sur les spectres émis, qui incluent les fréquences de vibration associées à la composition chimique de l'échantillon.

II.2.2.7. Étude UV-visible

L'utilisation de la spectroscopie d'absorption UV-visible est extrêmement cruciale pour étudier les caractéristiques optiques des matériaux. Son développement repose sur l'analyse de l'interaction entre les ondes électromagnétiques et la matière. Le transfert d'électrons de valence qui s'écartent de la normale est responsable de la mesure de la spectrométrie d'absorption UV-

visible. Après avoir absorbé un photon dans les rayons ultraviolets, on passe de l'état excité à l'état excité. Couleur violette évidente [208].

Les électrons absorbent l'énergie de l'onde lumineuse lorsqu'ils rencontrent une onde lumineuse dont la fréquence est égale à leurs fréquences de vibration. Les électrons proches interagissent avec l'électron vibrant, ce qui transforme la vibration en énergie thermique. Ainsi, la spectroscopie d'absorption désigne la quantification de l'absorption de la lumière par une substance en fonction de sa longueur d'onde. L'absorption de la lumière à une certaine longueur d'onde est plus importante lorsque l'intensité maximale du spectre d'absorption est plus élevée [208].

Le fonctionnement de ce spectrophotomètre repose sur le principe de Beer-Lambert, qui affirme que la proportion de molécules absorbées sur son trajet est inversement proportionnelle à la fraction absorbée du rayonnement incident.

En mathématiques, on peut interpréter cette loi de la manière suivante :

$$\log(I_0/I) = \epsilon cl \quad \text{Eq.II.3}$$

Où :

I_0 : Intensité de la lumière incidente

I : L' intensité de la lumière transmise par la solution échantillon

ϵ : Coefficient d'absorption molaire

c : Concentration de l'échantillon

l : Exemple de longueur de chemin

Le rapport (I/I_0) est appelé coefficient de transmission (T) et le logarithme inverse du rapport (I_0/I) est appelé absorbance (A).

Par conséquent:

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) \times 100 = -\log T = \epsilon cl \quad \text{Eq.II.4}$$

$$A = -\log T \quad \text{Eq.II.5}$$

$$A = -\log\left(\frac{1}{T}\right) \quad \text{Eq.II.6}$$

Dans le cas des nanoparticules, la spectroscopie d'absorption UV-visible est utilisée pour déterminer la plage d'énergie de transition directe (écart énergétique) [209].

II.2.3. Activité photocatalytiques

Avant de commencer le processus photocatalytique, tous les échantillons étudiés ont été dispersés pendant une période d'induction de 30 minutes dans un environnement privé de lumière afin d'obtenir un équilibre entre adsorption et désorption sur les molécules de colorant et sur la surface du catalyseur. Ensuite, la suspension a été exposée au soleil pendant 90 minutes sous l'agitation contenu. À différents intervalles de temps de 15 minutes, chaque fois que des béchers individuels ont été retirés et 4 ml de suspension ont été prélevés et centrifugés pendant 5 minutes pour isoler les NPs de ZnO non dopée et dopée au Cu de la solution. Des expériences expérimentales ont été menées dans la ville d'El Oued, en Algérie, en Mars 2023 à une température de 38 °C et l'intensité du rayonnement solaire a été mesurée à l'aide d'un appareil LUXMETER 400 000 LUX-USB. Entre 9h30 et 11h30, l'intensité aux angles de 90° et 180° variait de 730 à 980 W/m².

Chaque solution de colorant (CR, MB et BCB) avec une concentration initiale de 7 ppm a été mélangée à 40 mg d'échantillons d'oxyde de zinc non dopée et dopée au cuivre à des concentrations de 2 %, 4 % et 6 %, respectivement. Ce mélange a été placé dans un récipient en verre ouvert (100 ml) utilisé comme photoréacteur. Les concentrations de pigments organiques sont mesurées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible à des longueurs d'onde distinctes de 498 nm, 663 nm et 625 nm respectivement. Les échantillons étudiés ont été collectés à des intervalles de temps spécifiques, soumis à une centrifugation et les concentrations de colorants ont été réévaluées aux longueurs d'onde mentionnées ci-dessus. Le taux de dégradation a été calculé à l'aide de (Eq.II.7).

$$\% \text{ Deg} = 100 \times \frac{A_0 - A_t}{A_0} \quad \text{Eq.II.7}$$

Où A_t représente l'absorbance du colorant au temps t et A_0 représente l'absorbance initiale.

II.2.4. Activité antibactérien

L'activité antibactérienne de ZnO non dopée et dopée au Cu a été évaluée en utilisant la méthode de diffusion sur gélose contre diverses souches bactériennes, en particulier *Staphylococcus aureus*, *Klebsiella pneumoniae*, *Escherichia coli* et *Pseudomonas aeruginosa*. Les boîtes de culture ont été soigneusement préparées et 100 µl de bouillon de souches bactériennes matures sur 24 h ont été uniformément striés à l'aide d'une tige de verre stérile. Par la suite, un perce-bouchon stérile a été utilisé pour créer des puits de 6 mm dans chaque boîte de Pétri. Des

concentrations distinctes de NPs de ZnO non dopée et dopée au Cu (10 mg/mL, 20 mg/mL, 30 mg/mL, 40 mg/mL et 50 mg/mL dans du diméthylsulf oxyde, (DMSO) ont été appliquées [210]. L'activité antibactérienne des échantillons a été mesurée par rapport à la gentamicine (GN) comme référence. Après préparation, les plaques ont été incubées pendant 24 h à 37 °C pour faciliter l'évaluation des effets antibactériens. La figure II.4 ci-jointe le montre.

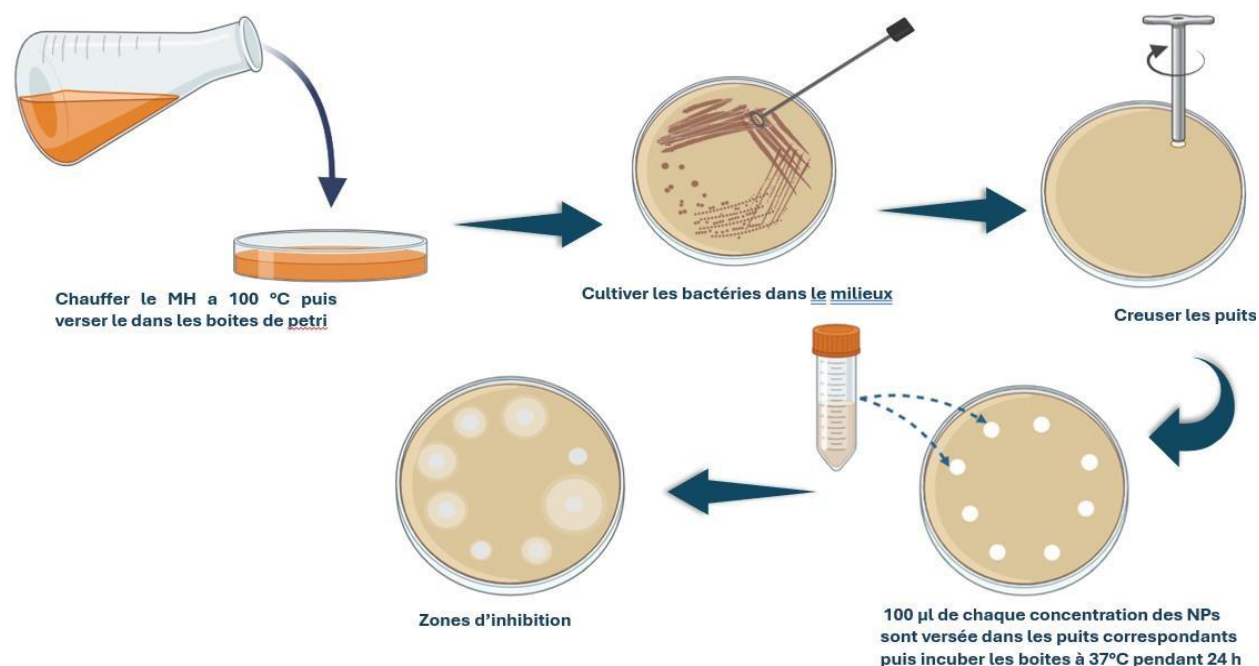


Figure II.4: Activité antibactérienne des nanoparticules (méthode des puits)

II.2.5. Activité antioxydant

Les propriétés antioxydantes des NPs d'oxyde de zinc non dopée et dopée au cuivre ont été évaluées par test DPPH (1,1-diphényl-2-picrylhydrazyl). Cela implique de combiner 2 ml de solution DPPH (0,1 mM dans du méthanol) avec 2 ml de concentrations différentes (200 µg, 400 µg, 600 µg, 800 µg et 1000 µg/mL) de NPs ZnO non dopée et dopée au cuivre [211]. Pour référence, la solution témoin était constituée de 2 ml de solution DPPH mélangés à 2 ml d'eau déminéralisée. Le mélange est ensuite laissé à l'obscurité à 25°C pendant 30 minutes pour garantir son homogénéité. L'absorbance de chaque échantillon a été enregistrée à 517 nm. Au cours de cette réaction, les capacités antioxydantes des échantillons de NPs étudiés ont neutralisé les radicaux libres du DPPH, entraînant une diminution de l'absorption [212] entraînant un changement de couleur du violet au jaune comme on peut le voir sur la figure II.5 ci-dessous. Une diminution plus

importante de l'absorption indique une capacité antioxydante plus forte, indiquant une plus grande efficacité dans la neutralisation des radicaux libres. L'activité antioxydante (D) a été déterminée à l'aide de l'équation (8), qui compare les valeurs d'absorbance des échantillons contenant des NPs avec celles de l'acide ascorbique, qui sert de norme de référence pour la puissance antioxydante.

$$D(\%) = \left(1 - \frac{A_S}{A_C}\right) \times 100 \quad \text{Eq.II.8}$$

où A_S et A_C sont respectivement l'absorbance de l'échantillon et du contrôle.

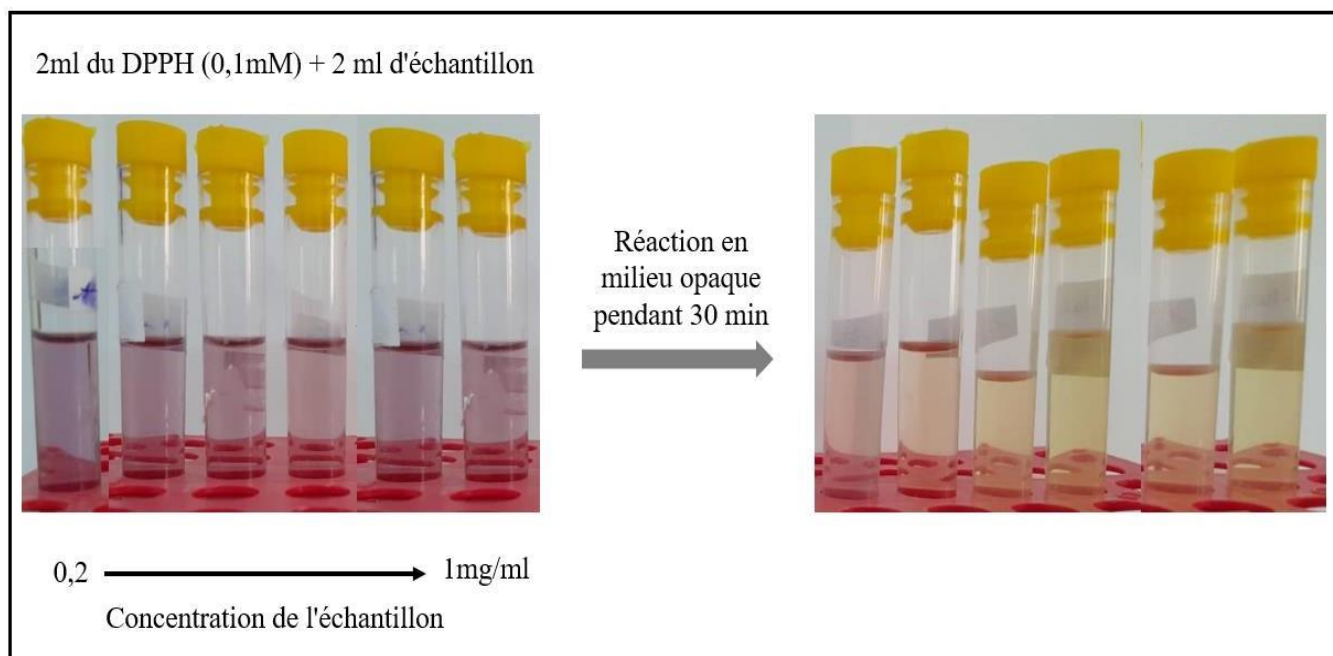
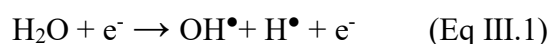


Figure II.5 : Le changement de couleur DPPH au cours de l'étude de l'activité antioxydante

Chapitre III
Résultats et
discussion

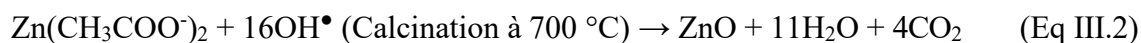
III.1 Les interactions chimiques du plasma GAD avec une solution d'acétate de zinc et d'acétate de cuivre

Une décharge en arc est l'un des nombreux processus électriques pouvant produire un gaz ionisé entre deux électrodes. En fonction du gaz vecteur, des processus de dissociation, d'addition, de conversion et de collision se produisent, entraînant la diffusion de molécules à travers la cible traitée. Lorsque de l'air humide (N_2 , CO_2 , O_2 , H_2O) est utilisé comme vecteur de gaz plasmagène, le panache est constitué d'espèces chimiques comprenant OH^\bullet , O^\bullet , H^\bullet , NO^\bullet , O_3 , CO_3^- et $HNOOH$ [23-25]. Ces espèces très réactives peuvent réagir avec les matériaux. Le principal type qui produit des nanoparticules d'oxyde métallique est OH^\bullet avec un potentiel standard $E^\circ(OH^\bullet/H_2O)=2,85$ V/NHE.[213][214] La décomposition de H_2O par impact électronique produit le radical OH ainsi que H (Équation 1) [114] :



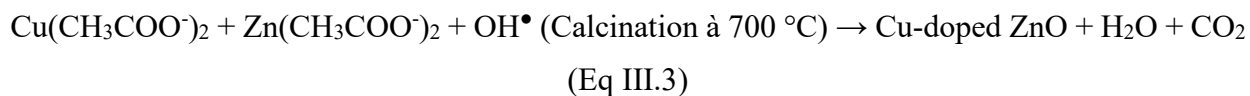
III.1.1 Mécanisme réactionnel de formation des nanoparticules de ZnO

La décomposition de l'acétate de zinc en ZnO est probablement principalement due aux radicaux hydroxyles qui en résultent, d'où la formation de nanoparticules de ZnO, comme suit (Équation 2).[215]



III.1.2 Mécanisme réactionnel de formation des nanoparticules de ZnO dopée au Cu

Lorsque l'acétate de cuivre est présent avec l'acétate de zinc, le cuivre (Cu) interfère avec la structure de l'oxyde de zinc pendant la croissance cristalline. Les ions cuivre sont incorporés dans le réseau cristallin de l'oxyde de zinc, formant du ZnO dopée au Cu comme suit (Équation 3) :



III.2 Caractérisation

III.2.1 Diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse DRX a été utilisée pour étudier les caractéristiques structurales des nanoparticules de ZnO non dopée et dopée au Cu synthétisées à l'aide de la méthode plasma GAD. L'analyse s'est concentrée sur la présence de pics supplémentaires correspondant à la phase CuO et leur variation d'intensité avec différents pourcentages de dopage.

Les diagrammes de DRX d'échantillons de ZnO pur et de ZnO dopée au Cu avec des pourcentages de dopage de 2%, 4% et 6% de Cu sont présentés dans la figure III.1. Le diagramme de DRX du ZnO pur présentait des pics caractéristiques correspondant à la structure cristalline du ZnO selon le numéro de carte de référence JCPDS [01-070-8070] [216]. Cependant, après dopage au Cu, deux pics supplémentaires ont été observés aux positions 2 Thêta de 35,58° et 38,82°. Ces pics se sont avérés être respectivement attribués aux plans cristallins (002) et (111) de la phase CuO selon la référence JCPDS [01-089-5895][217]. L'intensité des pics nouvellement observés correspondant à la phase CuO s'est avérée augmenter avec une augmentation du pourcentage de dopage. Plus précisément, lorsque le pourcentage de dopage est passé de 2% à 4% et 6%, l'intensité des pics à 35,58° et 38,82° a augmenté en conséquence. Cette observation suggère un effet dépendant de la concentration, indiquant qu'un pourcentage de dopage plus élevé conduit à une plus grande incorporation d'ions Cu dans le réseau ZnO et à la formation ultérieure de CuO [218].

La présence de la phase CuO indique le dopage réussi du ZnO avec du Cu. Les modifications structurelles induites par le processus de dopage peuvent affecter la structure cristalline et la disposition des atomes dans les nanoparticules synthétisées [219].

En exploitant les diagrammes de DRX, la taille des cristallites des nanoparticules synthétisées a été estimée à l'aide de la formule de Scherrer (voir le tableau III.1). Les tailles des cristallites des nanoparticules de ZnO dopées au Cu (2%, 4% et 6% de Cu) se sont avérées plus petites que celles des nanoparticules de ZnO pures. Cette réduction de la taille des cristallites peut être attribuée à l'incorporation de Cu dans le réseau de ZnO. La présence de dopants Cu peut introduire une contrainte dans le réseau et modifier la cinétique de croissance des nanoparticules pendant la synthèse, ce qui entraîne des tailles de cristallites plus petites [220].

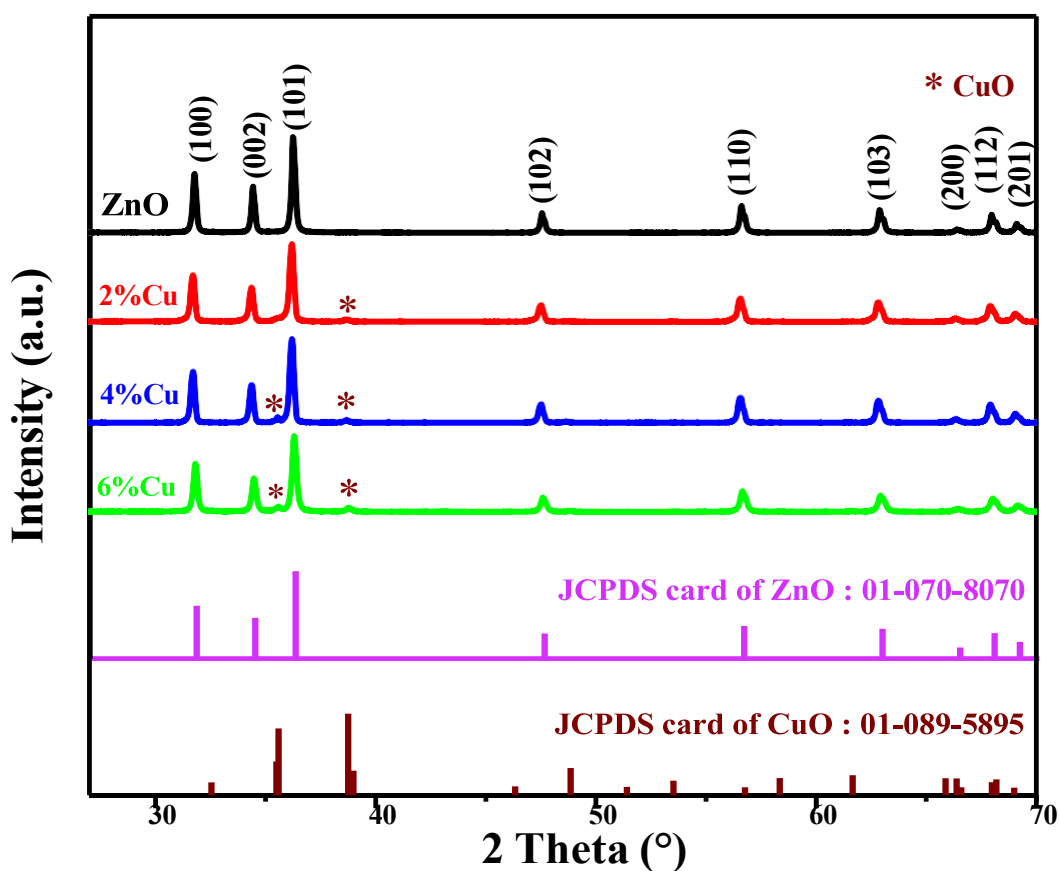


Figure III.1: Diagrammes de DRX des nanoparticules de ZnO non dopée et dopée au Cu synthétisées par GAD avec différentes concentrations.

Tableau III.1 : Taille des cristallites des nanoparticules de ZnO non dopée et dopée au Cu synthétisées par GAD.

Echantillon	Taille du cristal (nm)
2% Cu	33.19
4% Cu	34.46
6% Cu	33.88
ZnO	39.83

II.2.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le MEB a été utilisé pour l'analyse complète de la formation, de la morphologie, de la forme et de la taille des particules dans les échantillons préparés. Dans la figure III.2, les images MEB à grossissement moyen dévoilent la microstructure distinctive des nanoparticules de ZnO non dopée et dopée au Cu, caractérisées par des tailles variables et des grains agglomérés [221]. Ces grains sont constitués de particules hexagonales non uniformes et de pseudosphères [222]. L'impact du dopage au Cu sur la morphologie et la taille des particules du ZnO synthétisé a été examiné plus en détail à l'aide du MEB à émission de champ (FE-SEM).

L'image FE-SEM de la figure III.2(a) montre le ZnO non dopée, révélant un mélange de pseudosphères et de particules irrégulières d'une taille moyenne de 74,96 nm. Les images FE-SEM suivantes (figures III.2(b), (c) et (d)) montrent respectivement du ZnO dopé au Cu à 2%, 4% et 6%, illustrant des pseudosphères mélangées à de grosses particules irrégulières. Le ZnO dopée présente des agrégations accrues et des tailles de particules moyennes de 88, 87,5 et 76,96 nm pour un dopage au Cu à 2 %, 4 % et 6 %, respectivement. Ces observations confirment l'influence du Cu sur la morphologie de surface et la taille des nanoparticules de ZnO synthétisées [223].

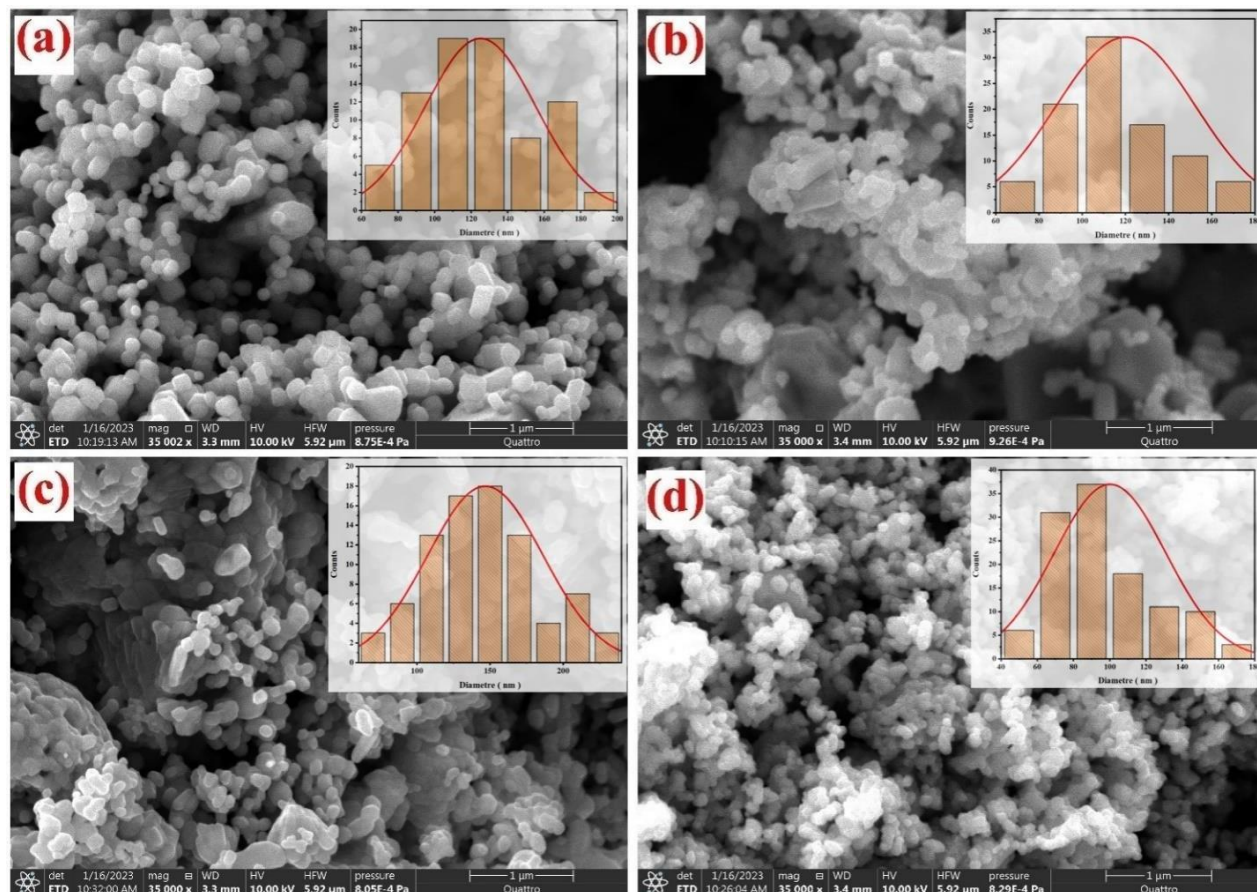


Figure III.2: Micrographies MEB de ZnO non dopée et dopée au Cu synthétisé par GAD avec différentes teneurs en Cu. (a) ZnO non dopée, (b) 2%, (c) 4% et (d) 6% de Cu

III.2.3 Analyse des rayons X par dispersion d'énergie (EDX)

L'analyse EDX est présentée dans la figure III.3. Comme prévu, le zinc et l'oxygène sont les éléments prédominants identifiés. Il est intéressant de noter que bien que la présence de carbone soit détectée, elle est ignorée dans l'analyse en raison de son absorption par la zone superficielle des échantillons synthétisés. Comme le montre la figure III.3, le pourcentage pondéral d'oxygène diminue légèrement avec l'augmentation de la concentration en Cu, ce qui suggère des altérations potentielles de la structure cristalline ou de l'environnement de liaison induites par le dopage au Cu. Simultanément, le pourcentage pondéral de zinc diminue à mesure que la concentration en Cu augmente, indiquant une substitution réussie des atomes de Zn par du Cu dans le réseau de ZnO [224]. De même, le pourcentage pondéral de cuivre augmente avec des niveaux de dopage au Cu plus élevés, confirmant l'incorporation réussie de Cu dans la matrice de ZnO.

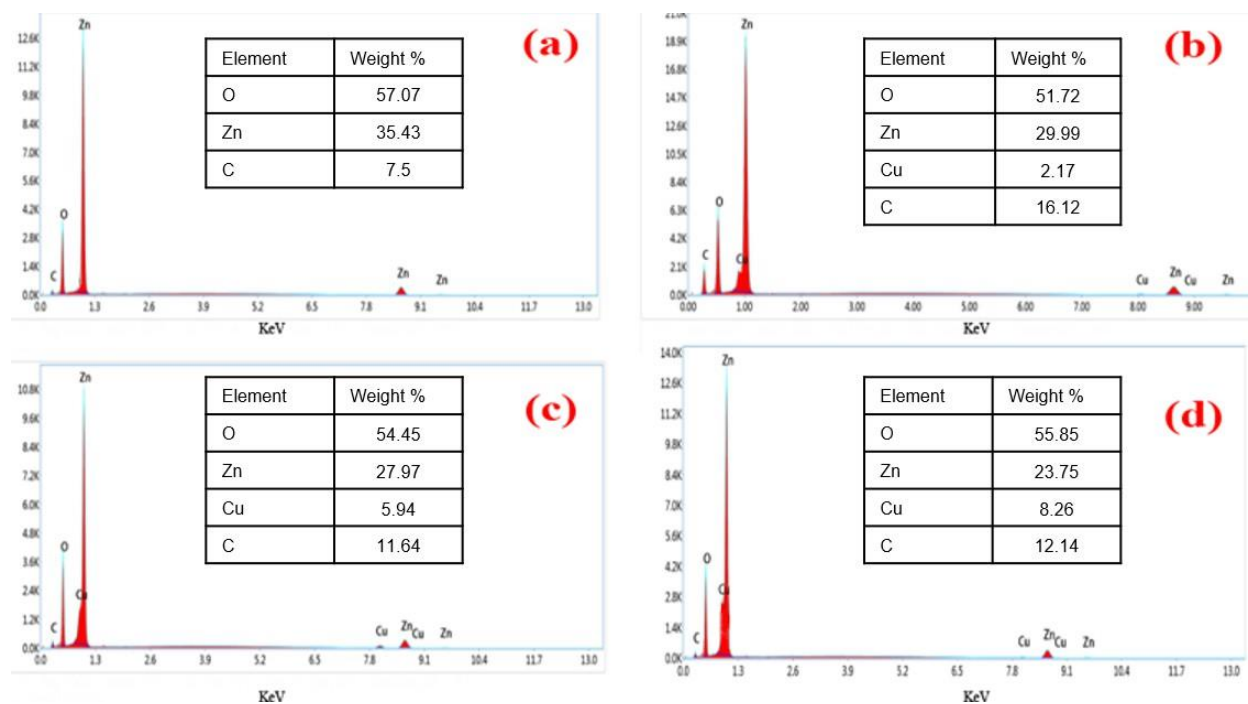


Figure III.3: Micrographies EDX de ZnO non dopée et dopée au Cu avec différentes teneurs en Cu. (a) échantillons de ZnO pur, (b) 2% de Cu, (c) 4% de Cu et (d) 6% de Cu.

II.2.4 Analyse thermogravimétrique (ATG)

Selon les données d'analyse thermogravimétrique présentées dans la figure III.4 et le tableau III.2 ci-dessous, des échantillons d'oxyde de zinc pur et dopée au Cu à des taux de 2%, 4% et 6% présentent des comportements thermiques distincts. L'échantillon de ZnO pur a montré quatre étapes de perte de poids, commençant par une faible perte de 0,17 % à basse température (30-100°C) et se poursuivant jusqu'à l'étape finale de stabilisation à 790°C, où il y avait peu de perte globale. En revanche, les échantillons dopée cuivre présentaient deux phases principales de perte de poids. Le taux de perte total augmente avec l'augmentation de la teneur en cuivre, ce qui indique l'effet des impuretés sur la réduction de la stabilité thermique. Nous notons également que l'échantillon de ZnO recouvert de 6 % de Cu a perdu plus de poids (0,79 % à 100-600 °C), mettant en évidence l'interaction des impuretés avec la température. Par conséquent, cette analyse montre que le dopage au cuivre fait perdre plus de poids au ZnO et le rend moins stable thermiquement à haute température.[225]

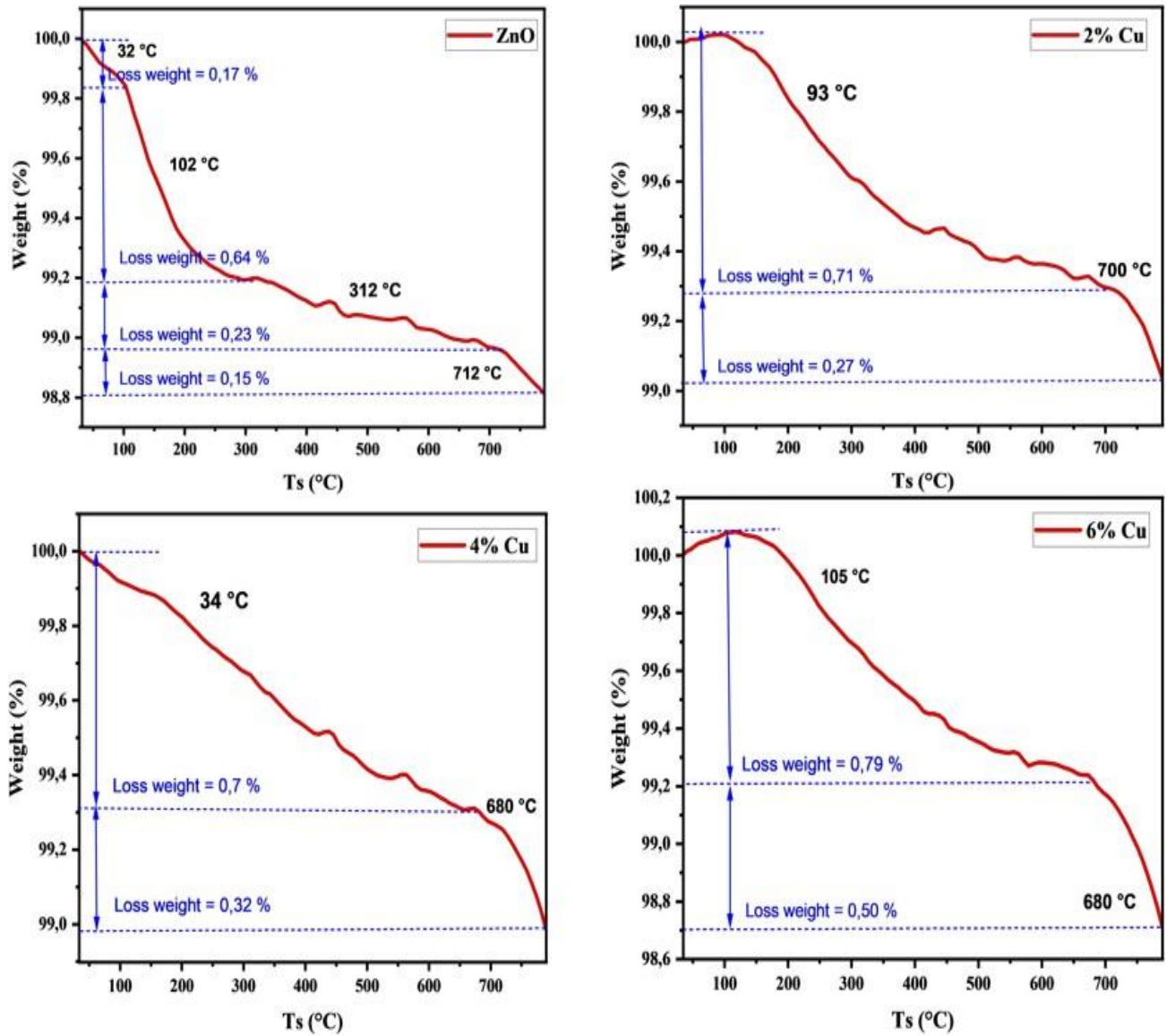


Figure III.4: Analyse thermogravimétrique (ATG) de ZnO non dopée et dopée au Cu avec différentes teneurs en Cu 2%, 4% et 6%.

Tableau III.2 : L'analyse thermogravimétrique (ATG) montre une perte de poids des échantillons de ZnO non dopée et dopée au Cu avec différentes teneurs à travers différentes plages de température.

Echantillon	Etape	La gamme de température (°C)	Le poids perdu (%)	T _{On} (°C)
ZnO	1	30 – 100	0,17	32
	2	100 - 300	0,64	102
	3	300 - 700	0,23	312
	4	700 - 790	0,15	716
2% Cu	1	90-650	0,71	93
	2	650-790	0,27	700
4% Cu	1	30 - 600	0,7	34
	2	600-790	0,32	680
6% Cu	1	100-600	0,79	105
	2	600 - 790	0,50	680

III.2.5 Analyse de taille et de la distribution des particules (PSD)

La figure III.5 montre l'analyse de la distribution granulométrique (PSD) de l'effet de l'ajout de Cu dans différentes proportions au ZnO sur la taille des particules. Pour le ZnO pur, la taille des particules varie de 100 à 150 nm avec une distribution étroite indiquant une taille presque uniforme. Lorsque 2 % de Cu sont ajoutés, une distribution à double pic apparaît avec de petites particules inférieures à 10 nm et des particules plus grosses à environ 100 nm, indiquant la formation de nouvelles nanoparticules. À mesure que le pourcentage de Cu augmente jusqu'à 4 %, les deux pics continuent d'apparaître avec une augmentation de la taille des plus grosses particules, et cette tendance se poursuit avec 6 % de Cu où le pic à 100 nm devient plus prononcé. En général, l'ajout de cuivre entraîne la formation de très petites particules ainsi que l'amélioration de la formation de particules plus grosses avec une concentration croissante, ce qui peut refléter l'effet

du cuivre sur la croissance des cristaux de ZnO ou la formation de nanoparticules ZnO dopée Cu.[226]

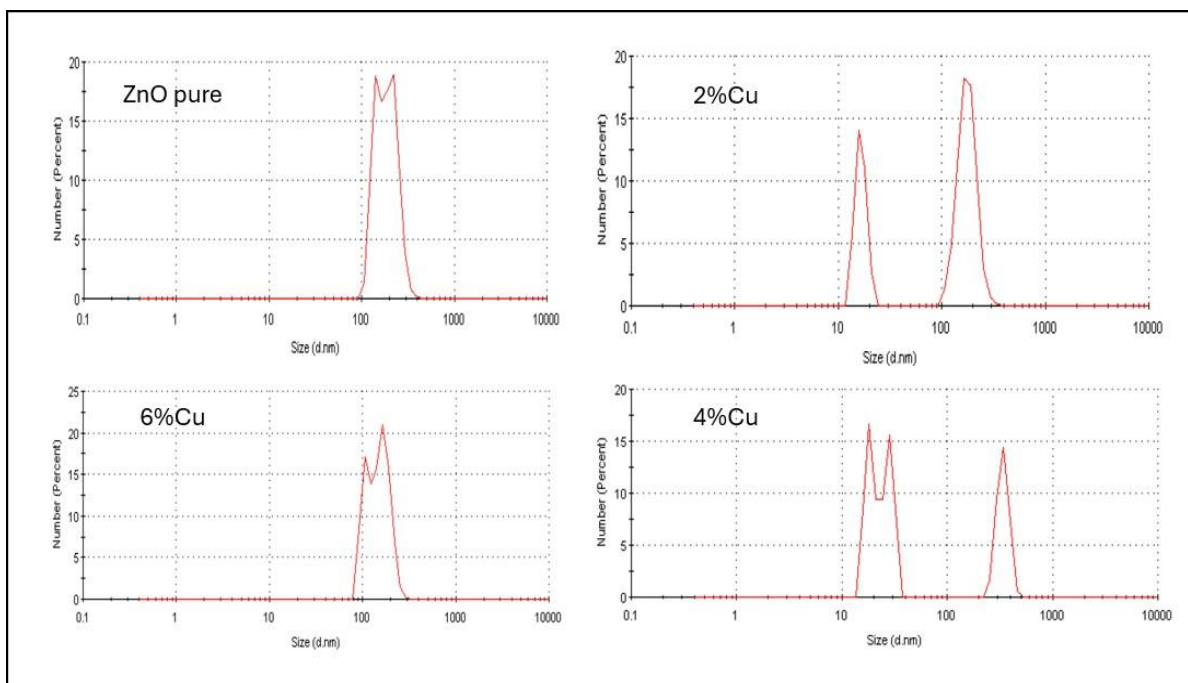


Figure III.5: Analyse de la distribution granulométrique de ZnO non dopée et dopée au Cu avec différentes teneurs 2%, 4% et 6%

III.2.6 Potentiel zêta

L'analyse du potentiel zêta de l'oxyde de ZnO pur et dopée au Cu, présentée sur la figure III.6, met en évidence l'effet du dopage sur la stabilité des particules en solution. L'oxyde de zinc pur a une valeur négative élevée (-18,3 mV), reflétant une forte stabilité des particules grâce à la répulsion électrostatique. Avec l'ajout de 2% de Cu, la charge négative chute à (-13,3 mV), indiquant une diminution de la stabilité des particules. Pour 4% de Cu, la charge devient presque nulle (0,62 mV), indiquant une diminution significative de la stabilité et une tendance accrue à l'agrégation. À 6% de Cu, une faible charge positive (5,6 mV) est révélée, indiquant un changement dans la nature de la surface, les particules restant dans un état moins stable que le ZnO pur. Ainsi, des concentrations élevées de cuivre entravent la stabilité des particules, ce qui peut être attribué aux transitions cristallines, aux changements de taille des particules et aux réactions chimiques de surface. Il est donc nécessaire d'ajuster ou de réduire le taux de dopage pour améliorer la stabilité des particules. [227].

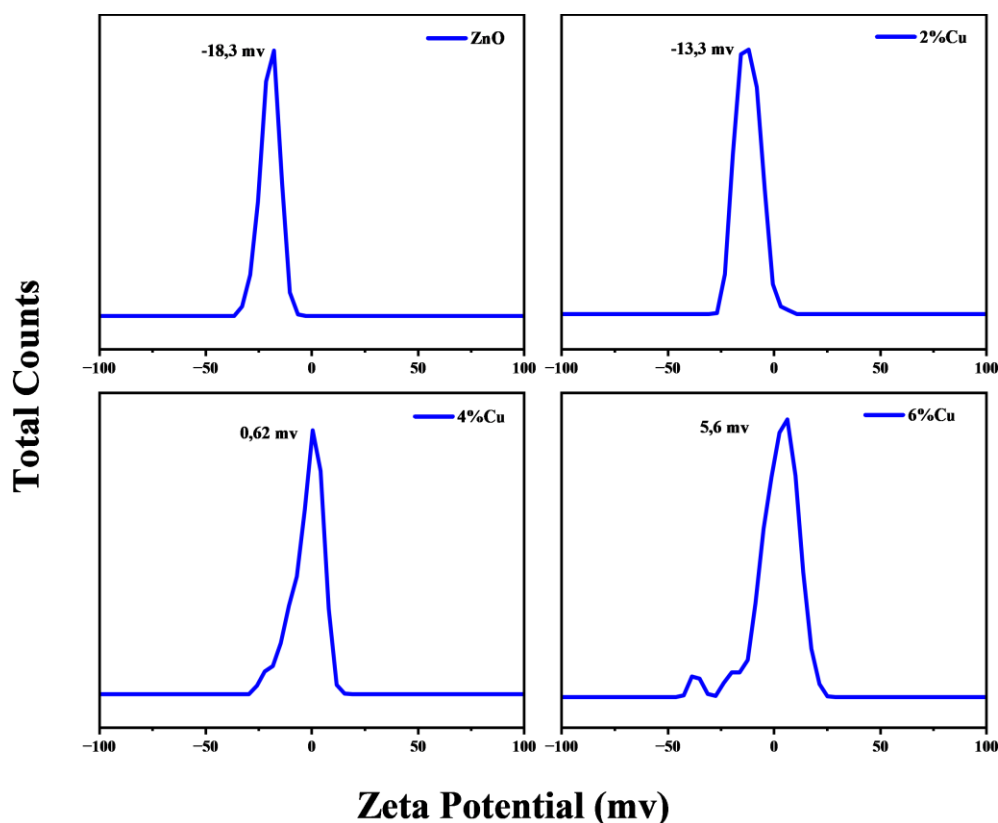


Figure III.6: Zeta potentiel de ZnO non dopée et dopée au Cu avec différentes teneurs 2%, 4% et 6%

III.2.7 Spectroscopie FTIR

Étudier les groupes fonctionnels dans les milieux de NPs ZnO non dopée et dopée au Cu, une analyse par spectroscopie FTIR a été effectuée à température ambiante dans la plage de 400 à 4000 cm^{-1} (Figure III.7). Dans ce contexte, les spectres IR démontrent de manière unique les bandes d'absorption associées à l'étirement vibrations des liaisons Zn-O et Cu-O, qui sont en évidence observé entre 400 et 650 cm^{-1} , indiquant la présence de Zn-O et Cu-O, respectivement, pour tous les échantillons [225].

Une exploration plus approfondie des données FTIR révèle un vibration d'étirement à 3460 cm^{-1} , correspondant à les groupes hydroxyles (O-H) résultant de l'adsorption de l'humidité atmosphérique. Ce pic d'absorption caractéristique est généralement associé aux oxydes métalliques [228]. La bande d'absorption distinctive autour de 1318 cm^{-1} révèle l'existence

potentielle d'une liaison entre le carbone et un atome d'oxygène (C-O). De plus, la vibration d'étirement attribué au groupe asymétrique carbone et oxygène l'étirement (C=O) est évident à 1521 cm^{-1} [229] [230].

Ces résultats FTIR élucident non seulement la présence de groupes fonctionnels spécifiques, mais offrent également des informations précieuses sur les environnements de liaison et les interactions moléculaires dans les NPs de ZnO non dopée et dopée au Cu synthétisés.

Les bandes d'absorption observées contribuent à une analyse complète comprenant les modifications structurelles induites par le dopage au cuivre, fournissant des données essentielles pour la caractérisation et les applications potentielles de ces nanomatériaux.

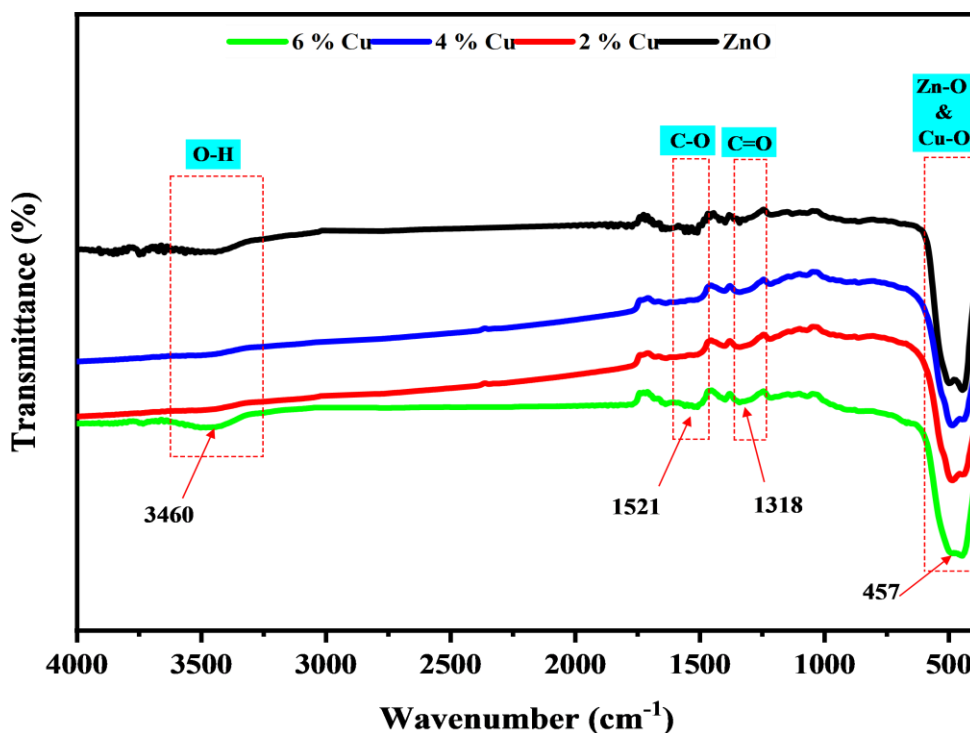


Figure III.7 : Spectres FTIR de NPs de ZnO non dopée et dopée au Cu synthétisés par GAD.

III.2.8 Spectroscopie Raman

Les spectres Raman du ZnO dopé avec différentes concentrations de cuivre (2%, 4% et 6%), ainsi que du ZnO pur, sont présentés dans la figure III.8. Le spectre de l'échantillon de ZnO

pur est relativement plat avec quelques petits pics, en particulier autour de 437 cm^{-1} , qui est un pic généralement associé à la structure cristalline du ZnO [231].

Dans le spectre du ZnO dopée avec 2% de cuivre, de légères différences sont observées par rapport à celui du ZnO pure. Les pics sont légèrement plus nets et il peut y avoir de légers décalages dans les positions des pics, indiquant que le dopage au cuivre affecte la structure cristalline et les schémas vibrationnels. Lorsque la concentration en cuivre est augmentée à 4%, le spectre subit des changements significatifs par rapport à la fois au ZnO pure et à l'échantillon dopée au cuivre à 2%. Les pics deviennent plus nets et de nouveaux pics peuvent apparaître, indiquant un effet plus prononcé du cuivre sur le réseau cristallin du ZnO. L'intensité du pic à 437 cm^{-1} augmente et des pics supplémentaires dans la gamme de $500\text{ à }1000\text{ cm}^{-1}$ deviennent plus importants, reflétant des changements dans les modes vibrationnels dus à une teneur en cuivre plus élevée [232].

Avec l'ajout de 6 % de cuivre, le spectre montre des changements plus significatifs ; les pics deviennent plus forts et de nouveaux pics apparaissent qui n'étaient pas présents à des concentrations de cuivre plus faibles. Cela indique que des niveaux de cuivre plus élevés modifient considérablement les modes vibrationnels du ZnO, probablement en raison d'une distorsion accrue du réseau ou de la formation de nouvelles phases Cu-O [233].

En général, l'augmentation de l'ajout de cuivre affecte clairement les spectres Raman, indiquant que les ions cuivre sont incorporés avec succès dans le réseau de ZnO et affectant ses propriétés vibrationnelles. Les décalages dans les positions des pics et l'apparition de nouveaux pics indiquent également des changements structuraux ou l'émergence de phases secondaires avec une concentration croissante en cuivre. Les différences d'intensité des pics et d'intensité avec des niveaux de cuivre plus élevés sont susceptibles de refléter des distorsions ou des défauts du réseau résultant du processus d'activation, qui peuvent être liés à des changements de cristallinité ou à la formation de phases secondaires associées au cuivre [234].

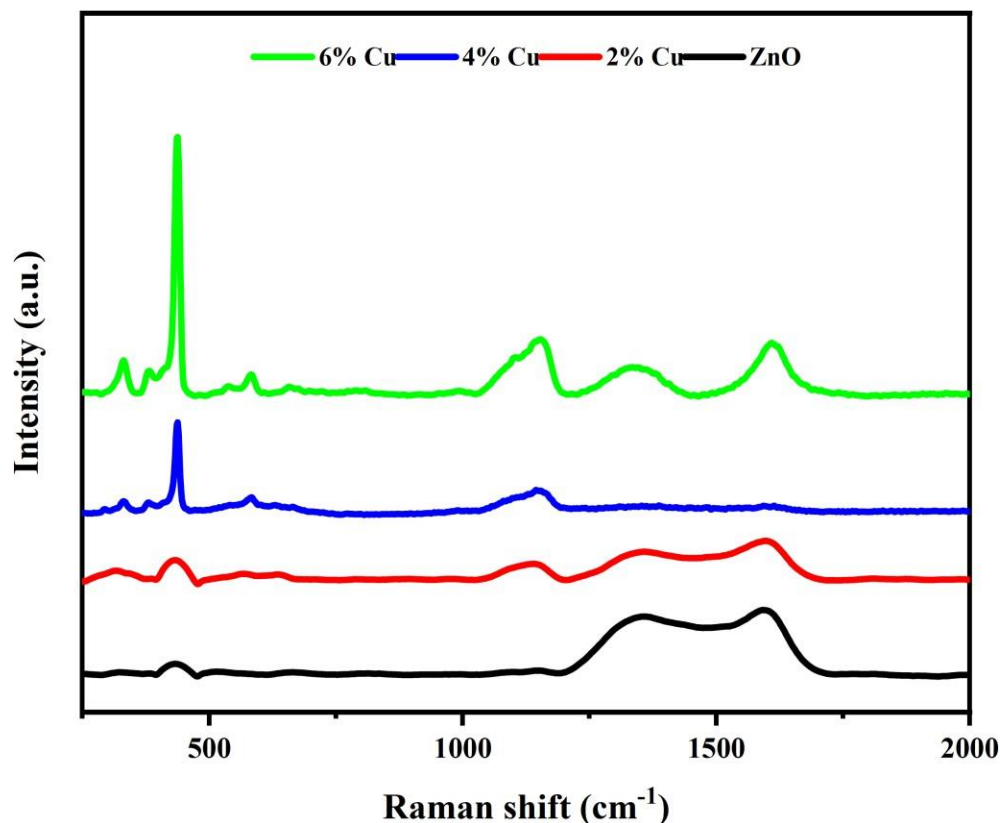


Figure III.8 : Spectres Raman de NPs de ZnO non dopée et dopée au Cu synthétisés par GAD.

III.2.9 UV-visible

Des études d'absorption UV-visible (UV-vis) ont été réalisées à température ambiante afin de caractériser les propriétés optiques des matériaux. La figure III.9 illustre les spectres d'absorption des échantillons. Comme le montre la figure III.9 le pic d'absorption du ZnO pur à 378 nm qui est attribué à la valeur d'absorption excitonique (E_{exc}) de 3,26 eV calculée à l'aide de (Eq III.4) [235][236].

$$E_{exc} = hc/\lambda_{max} \quad \text{Eq III.4}$$

Où h est la constante de Planck c est la vitesse de la lumière. Dans les échantillons dopées au Cu, des pics d'absorption excitoniques distincts ont été observés à 379,9 nm (3,264 eV), 379,6 nm (3,266 eV) et 378,6 nm (3,275 eV) pour des concentrations de Cu de 2, 4 et 6 %, respectivement.

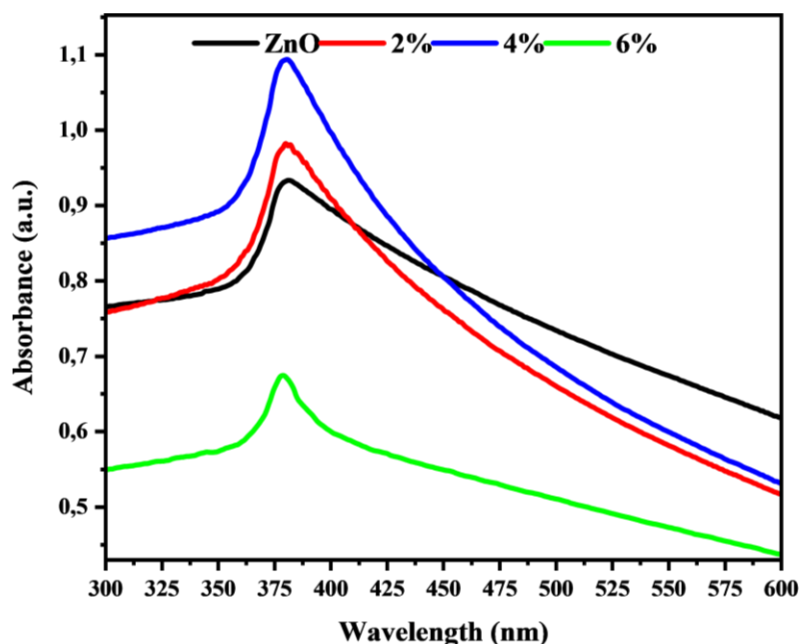


Figure III.9: Spectres d'absorption UV-visible de NPs de ZnO non dopée et dopée au Cu synthétisés par plasma GAD.

La relation de Tauc a été utilisée pour estimer la bande interdite, une méthode largement utilisée pour déterminer l'énergie de la bande interdite optique des matériaux semi-conducteurs en fonction de leur spectre d'absorption UV-Vis. La relation Tauc est donnée par (Eq III.5)

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (\text{Eq III.5})$$

Dans l'équation, α représente le coefficient d'absorption, $h\nu$ représente l'énergie des photons, A désigne une constante, E_g signifie l'énergie de la bande interdite et n fait référence à l'exposant Tauc.

Comme le montre la figure III.10, les NPs de ZnO pur présentaient une bande interdite de 3,21 eV, ce qui correspond à sa valeur typique. Lors du dopage au cuivre, une augmentation systématique de la bande interdite a été observée. Plus précisément, avec un dopage de 2% de Cu, la bande interdite a augmenté jusqu'à 3,35 eV, indiquant une légère modulation de la structure électronique du ZnO due à la présence de Cu. À mesure que la concentration de Cu augmentait à 4 % et 6 %, la bande interdite s'élargissait encore à 3,47 eV et 3,66 eV, respectivement.

La littérature a proposé de nombreuses méthodes pour expliquer l'augmentation observée de la bande interdite des NPs de ZnO avec le dopage au Cu [237]. Une raison possible est que le dopage au Cu réduit la densité des lacunes en oxygène ou des défauts associés dans le réseau ZnO. Les défauts et les lacunes en oxygène ont un impact majeur sur les caractéristiques électriques des semi-conducteurs, notamment la bande interdite. Ces défauts peuvent être passivés par l'ajout d'ions Cu au réseau ZnO, ce qui augmenterait la bande interdite en diminuant la concentration de ces défauts [20]. Une autre théorie, avancée dans une autre étude, relie l'élargissement de la bande interdite à l'augmentation de la concentration d'électrons libres provoquée par la substitution du Cu dans les sites Zn de la structure cristalline du ZnO [238]. Le niveau de Fermi augmente et entre dans la bande de conduction suite à cette substitution, augmentant la concentration d'électrons libres dans le matériau [239]. L'hypothèse de Burstein-Moss affirme que cette augmentation de la concentration en électrons libres empêche efficacement les états d'énergie plus faibles dans la bande de conduction, ce qui entraîne un déplacement vers le haut du niveau de Fermi [240]. Par conséquent, l'absence d'états d'énergie inférieure entraîne une expansion de la bande interdite, ce qui est conforme aux résultats expérimentaux notés.

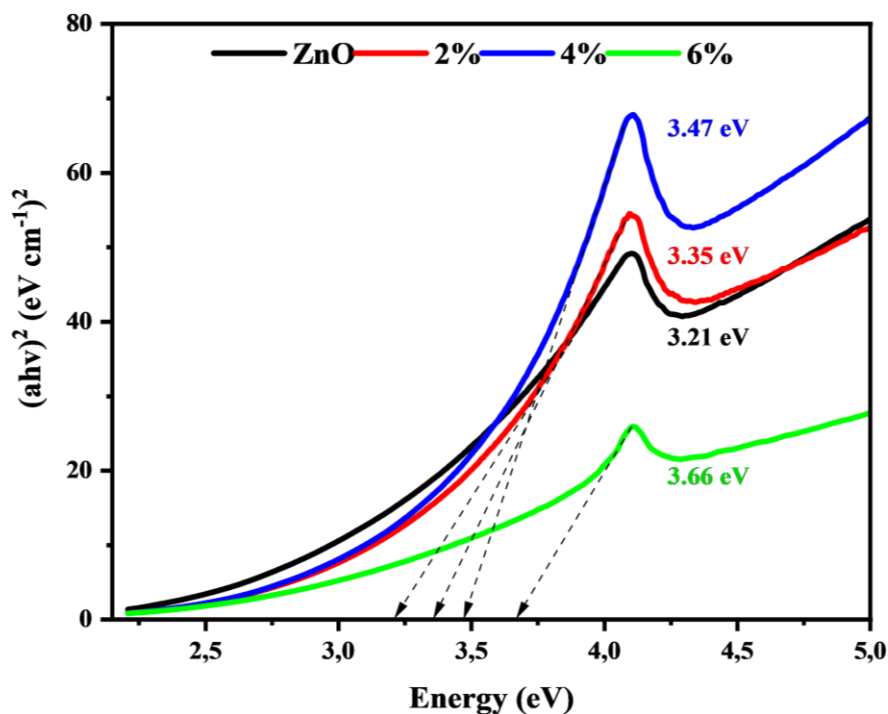


Figure III.10: Énergie de bande interdite de NPs de ZnO non dopée et dopée au Cu synthétisés par plasma GAD.

III.3 Activité photocatalytique

La figure III.11 illustre en détail l'influence du dopage au cuivre (Cu) sur les capacités photocatalytiques du ZnO dans la dégradation des colorants organiques tels que le bleu de crésyle brillant (BCB), le Rouge Congo (CR) et le bleu de méthylène (MB) sous irradiation solaire sur une période allant de 0 à 90 minutes. Les résultats montrent que le ZnO pure possède une efficacité remarquable, atteignant une dégradation complète (100 %) du MB et du CR, ainsi qu'un taux de 99,38 % pour le BCB, démontrant ainsi ses propriétés photocatalytiques supérieures. Cependant, l'ajout de Cu dans la structure du ZnO a généré des modifications notables des performances photocatalytiques. En effet, une augmentation de la concentration de Cu dans le photocatalyseur a conduit à une diminution progressive de l'efficacité de dégradation pour les trois colorants étudiés.

Pour le bleu de méthylène (MB), la dégradation, initialement de 94,76 % pour un échantillon dopé à 2 % de Cu, a chuté à 79,38 % avec 4 % de Cu et à seulement 55,31 % pour un dopage à 6 %. De manière similaire, la dégradation du bleu de crésyle brillant (BCB) est passée de 75,83 % pour un dopage à 2 % de Cu à 53,95 % et 40,47 % pour les concentrations de 4 % et 6 %, respectivement. Le Rouge Congo (CR) a également suivi cette tendance avec une dégradation qui a baissé de 99,3 % pour un dopage à 2 % à 90,60 % et 85,34 % pour les dopages à 4 % et 6 %, respectivement. Ces observations indiquent une diminution de la performance photocatalytique avec l'augmentation de la concentration en cuivre, suggérant que l'excès de Cu pourrait entraîner des recombinaisons électroniques accrues ou des défauts structurels qui compromettent l'activité photocatalytique.

Ces résultats sont en cohérence avec les études précédentes qui ont également montré que l'augmentation de la teneur en Cu dans les matériaux dopés entraîne un ralentissement du processus photocatalytique [239]. Cela peut être attribué à la modification de la bande interdite des photocatalyseurs. En effet, les matériaux présentant une bande interdite plus faible sont plus aptes à absorber une gamme plus large de longueurs d'onde, y compris la lumière visible, ce qui améliore leur efficacité photocatalytique [241]. Par conséquent, bien que le dopage au Cu puisse initialement améliorer certaines propriétés, une concentration excessive peut avoir des effets néfastes, soulignant l'importance d'optimiser le niveau de dopage pour maintenir des performances élevées.

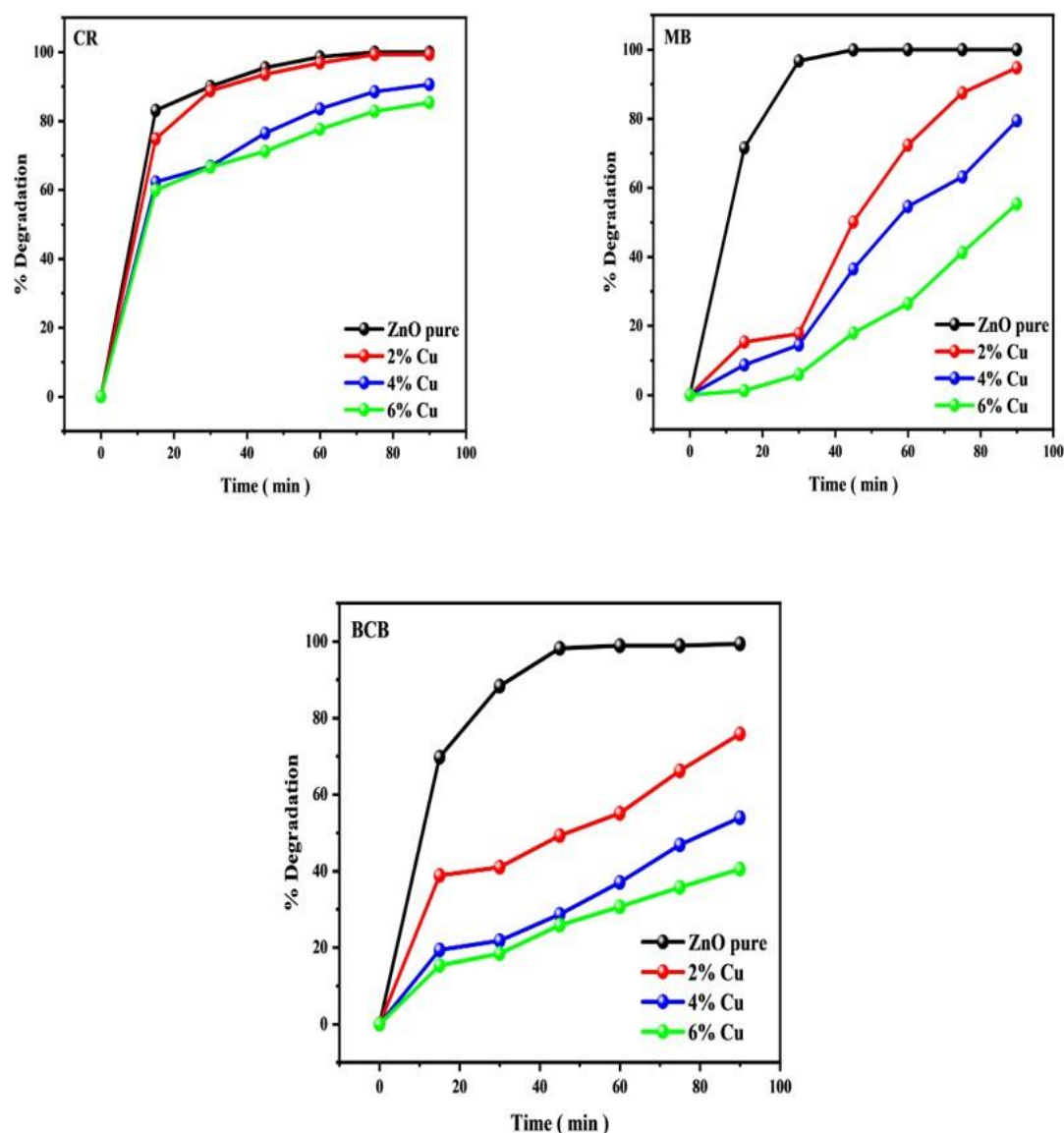


Figure III.11: Le taux de photodégradation des colorants organiques BCB, MB et CR sous la lumière du soleil.

III.3.1 Recyclabilité photocatalytique

La durabilité du photocatalyseur est un facteur crucial pour son aptitude à l'utilisation industrielle. Pour évaluer son efficacité photocatalytique en termes de stabilité et de réutilisation potentielle, nous avons mené une séquence d'essais de photodégradation d'une durée de 90 minutes chacun, répétés cinq fois sur tous les échantillons. Après chaque essai, le matériau a été récupéré,

soigneusement lavé à l'eau et à l'éthanol, puis réutilisé dans les étapes suivantes. La figure III.12 montre que ni les échantillons non dopés ni les échantillons dopés au cuivre ne présentent de détérioration significative des performances photocatalytiques contre divers colorants organiques après avoir subi cinq cycles de test consécutifs. Ces résultats suggèrent une grande réutilisabilité de ces nanoparticules, renforçant ainsi leur potentiel d'application pratique [238].

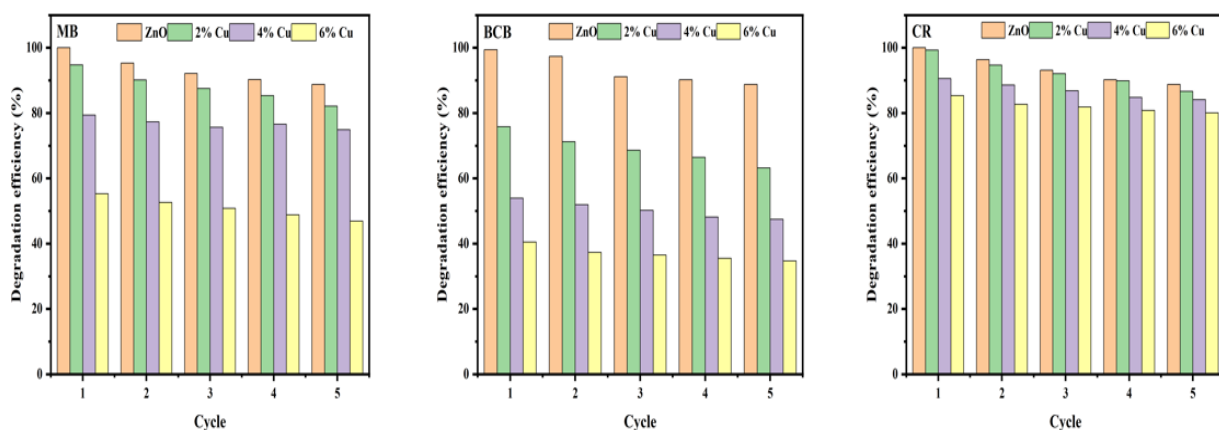


Figure III.12: Efficacité de dégradation des nanoparticules de ZnO non dopée et dopée au Cu après cinq cycles

II.3.2 Etude cinétique

Une étude complète de la cinétique de dégradation photocatalytique des nanoparticules de ZnO dopée au Cu à 2%, 4 % et 6% pour les colorants MB, BCB et CR a été réalisée en suivant l'équation de taux du premier ordre comme suit :

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right) = kt$$

Dans ce contexte, K représente la constante de réaction du premier ordre, t indique le temps d'irradiation, et C_0 et C_t indiquent les concentrations initiales et finales du colorant [228]. Les constantes de vitesse de réaction pour les nanoparticules de ZnO pure et les nanoparticules de ZnO dopée au cuivre avec différents concentration 2%, 4% et 6% pour les colorants BCB CR et MB ont été calculées. Les valeurs sont indiquées dans la figure III.13 ci-jointe, où l'on note que la valeur de K la constante de réaction est plus élevée pour ZnO non dopée pour les colorants étudiés BCB, CR et MB par rapport aux échantillons d'oxyde de ZnO dopée au cuivre. De plus, nous notons que la constante de réaction diminue avec l'augmentation du pourcentage de cuivre. Par conséquent, l'efficacité photocatalytique plus élevée du ZnO pur par rapport au ZnO dopée au Cu

peut être attribuée à une dynamique supérieure des porteurs de charge, où la recombinaison des paires d'électrons et de trous est réduite, conduisant à une constante de réaction plus élevée [242]. De plus, les propriétés de surface idéales et la bande interdite du ZnO pur en font un photocatalyseur plus efficace que son homologue dopée au cuivre. L'augmentation de la concentration en cuivre augmente les défauts et modifie la surface spécifique, réduisant ainsi l'efficacité de la réaction. Ensemble, ces facteurs contribuent aux différences observées dans la cinétique de réaction, l'oxyde de zinc pure présentant une efficacité supérieure à celle de l'oxyde de zinc dopée au cuivre à différentes concentrations [243].

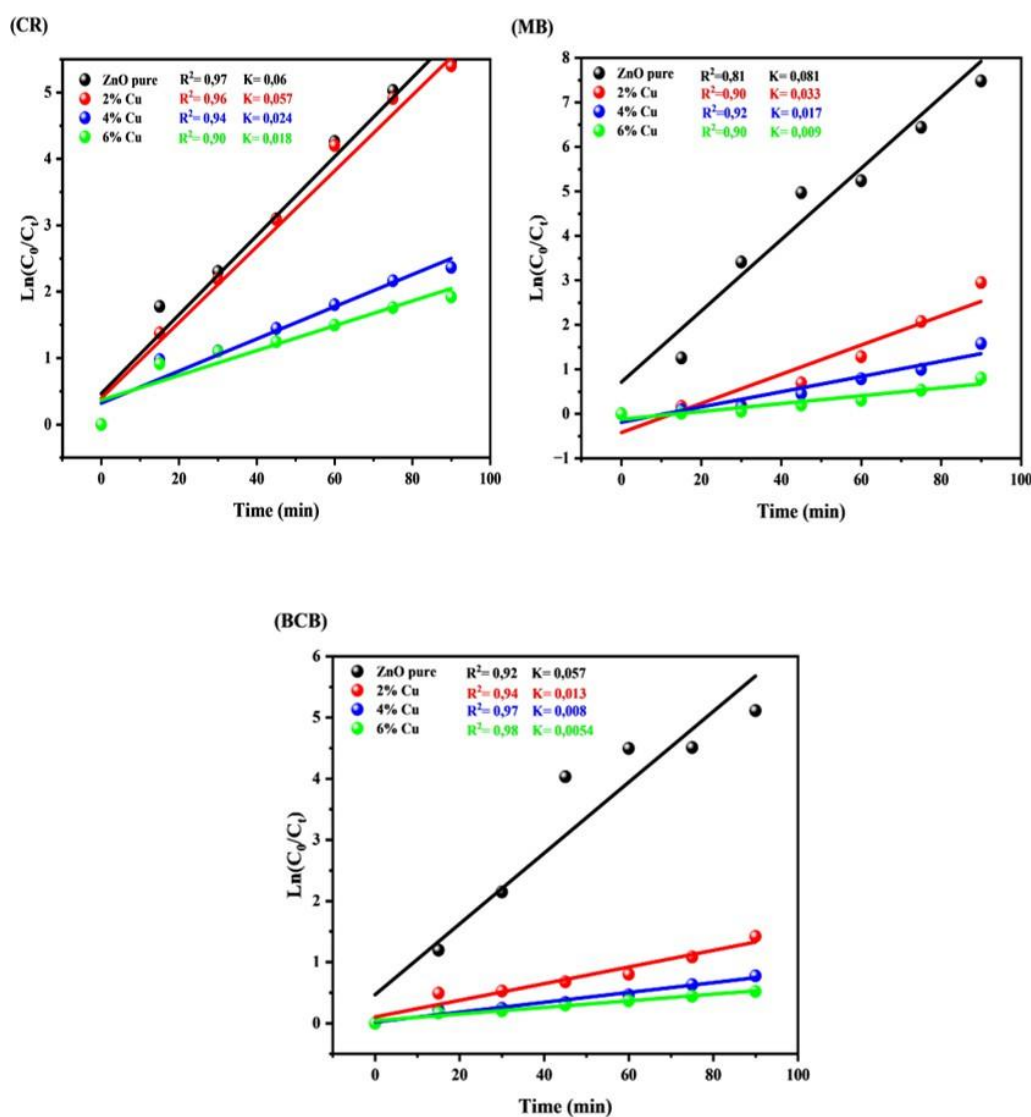


Figure III.13: Étude cinétique de premier ordre de $\ln(C_0/C_t)$ en fonction du temps d'irradiation pour la dégradation des colorants CR, MB et BCB à l'aide de nanoparticules de ZnO non dopée et dopée au Cu à différentes concentrations 2%, 4 % et 6%.

III.4 Activités antibactérienne

La figure III.14 et le tableau III.3 montrent l'activité antibactériennes de nanoparticules de ZnO non dopée et dopée au cuivre contre différents types de bactéries, notamment les bactéries à Gram négatif (*Pseudomonas aeruginosa*, *Escherichia coli*, *Klebsiella pneumonia*) et les bactéries à Gram positif (*Staphylococcus aureus*). Les résultats sont exprimés sous forme de zones d'inhibition, indiquant la zone où la croissance bactérienne est supprimée. Les nanoparticules d'oxyde de zinc non dopée présentent des effets antimicrobiens dépendants de la dose, avec des concentrations croissantes associées à des zones d'inhibition plus larges chez toutes les bactéries testées. *Pseudomonas aeruginosa* est plus sensible que les souches Gram positives. Cependant, les nanoparticules de ZnO dopée au cuivre présentent une activité antimicrobienne variable et présentent généralement une faible efficacité, notamment à faibles concentrations et contre les bactéries Gram-positives. L'effet du dopage au cuivre sur les bactéries Gram-positives et Gram-négatives varie en fonction des concentrations. En général, les nanoparticules de ZnO dopées au cuivre présentent des effets dépendants de la concentration, des concentrations de cuivre plus élevées entraînant une diminution de l'efficacité antimicrobienne contre les bactéries Gram-négatives et Gram-positives.

Les résultats observés peuvent être attribués à plusieurs mécanismes sous-jacents. premièrement, les nanoparticules de ZnO non dopée présentent des propriétés antibactériennes significatives en raison de leur surface spécifique élevée, qui augmente à mesure que la taille des particules diminue. Cette interaction de surface accrue améliore l'interaction entre les nanoparticules de ZnO et les cellules bactériennes [210]. De plus, des particules plus petites et des concentrations plus élevées entraînent généralement une activité antibactérienne plus forte. De plus, les ions zinc (Zn^{2+}) libérés par les nanoparticules de ZnO possèdent des propriétés antibactériennes inhérentes, ce qui contribue à leur efficacité contre diverses souches bactériennes. Les nanoparticules de ZnO utilisent de multiples mécanismes d'action antimicrobienne, tels que la production d'espèces réactives de l'oxygène (ROS) et l'interaction directe avec les parois cellulaires bactériennes [244]. La production d'espèces réactives de l'oxygène provoque une fuite de sucres

réducteurs, d'ADN et de protéines de la membrane bactérienne, entraînant une diminution de la viabilité cellulaire [245].

De plus, les nanoparticules de ZnO dopée au cuivre présentent une activité antibactérienne plus faible en raison d'une teneur plus élevée en cuivre, car un dopage plus élevé au cuivre entraîne davantage de défauts dans la structure cristalline du ZnO. Ces défauts piègent les porteurs de charge, tels que les électrons et les trous, qui sont essentiels à la génération d'espèces réactives de l'oxygène. La diminution des porteurs de charges libres entraîne une diminution du nombre d'espèces réactives de l'oxygène, réduisant ainsi l'activité antibactérienne.

Les effets antimicrobiens des nanoparticules de ZnO non dopée et dopée au cuivre ont été démontrés contre diverses souches bactériennes, notamment les bactéries Gram-positives telles que *Staphylococcus aureus* et les bactéries Gram-négatives telles que *Klebsiella pneumoniae*, *Escherichia coli* et *Pseudomonas aeruginosa*. Comme le confirment les données disponibles présentées dans la figure III.16. Ces observations mettent en évidence l'effet différentiel de l'activation et de la taille des particules sur l'efficacité des nanoparticules de ZnO en tant qu'agents antibactériens.

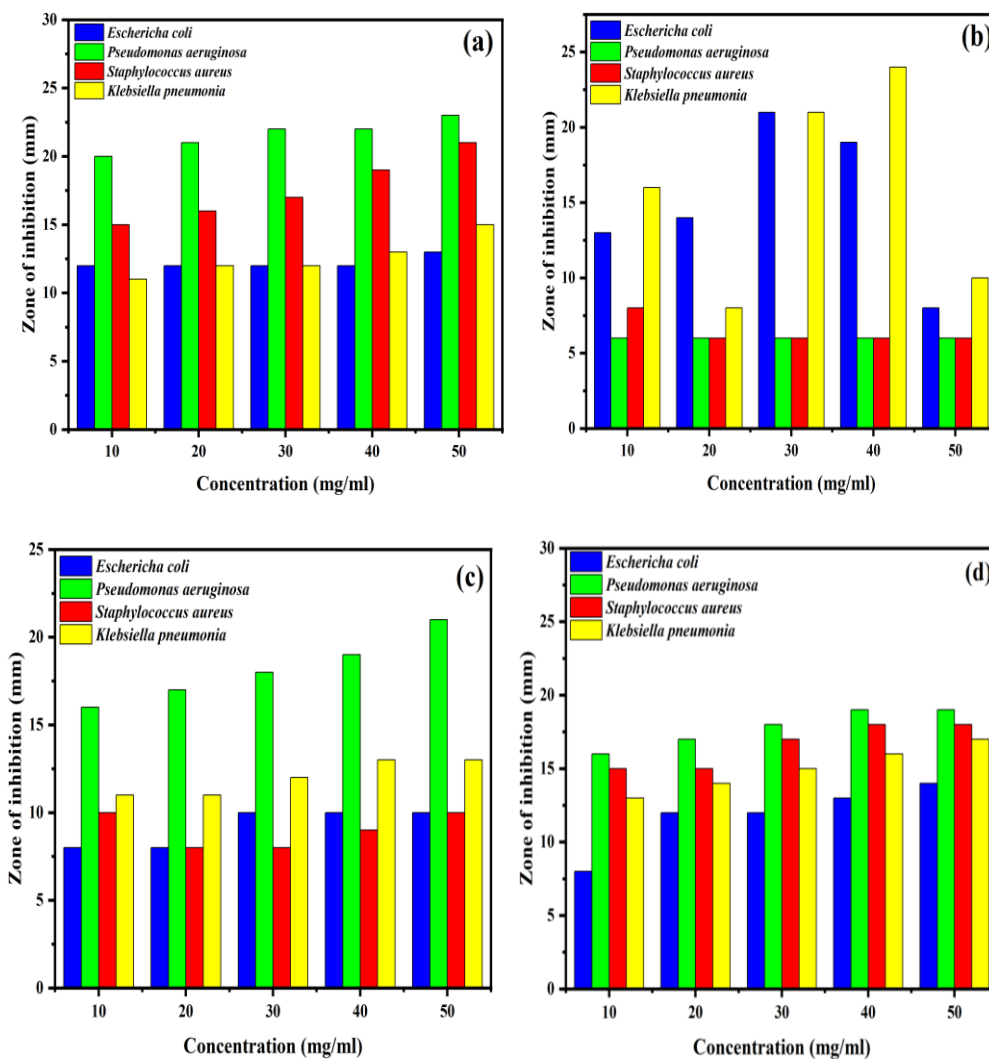


Figure III.14: L'activité antibactérienne du ZnO dopée au Cu avec différentes teneurs en Cu. (a) ZnO non dopée, (b) 2 %, (c) 4 %, et (d) 6 % Cu

Tableaux III.3: Zone d'inhibition du GAD synthétisé ZnO non dopée et ZnO dopée au Cu avec différentes teneurs en Cu 2%, 4% et 6% Cu

Sample	Concentration	Zone of Inhibition a (mm)			
		Gram-Negative			Gram-Positive
		<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	<i>Escherichia coli</i>	<i>Klebsiella pneumonia</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>
Undoped ZnO	10mg/ml	20± 0.11	12± 0.02	11± 0.05	15± 0.2
	20 mg/ml	21± 0.05	12± 0.14	12± 0.3	16± 0.35
	30 mg/ml	22± 0.15	12± 0.02	12± 0.13	17± 0.1
	40 mg/ml	22± 0.15	12± 0.2	13 ± 0.04	19± 0.12
	50 mg/ml	23± 0.025	13± 0.11	15± 0.03	21 ± 0.06
2%Cu-doped	10 mg/ml	6± 0.05	13± 0.07	16± 0.1	8± 0.08
	20 mg/ml	6± 0.13	14±0.11	8± 0.25	6± 0.15
	30 mg/ml	6± 0.3	21± 0.24	21± 0.35	6± 0.05
	40 mg/ml	6± 0.05	19± 0.18	24± 0.02	6± 0.07
	50 mg/ml	6± 0.14	8± 0.11	10± 0.22	6± 0.15
4%Cu-doped	10 mg/ml	16± 0.16	8± 0.04	11± 0.15	10± 0.2
	20 mg/ml	17± 0.25	8±0.22	11 ± 0.14	8± 0.15
	30 mg/ml	18± 0.15	10±0.04	12± 0.13	8± 0.3
	40 mg/ml	19± 0.2	10± 0.04	13± 0.06	9±0.04
	50 mg/ml	21± 0.15	10± 0.2	13± 0.1	10± 0.11
6%Cu-doped	10 mg/ml	16±0.25	8± 0.15	13± 0.13	15± 0.03
	20 mg/ml	17±0.1	12±0.04	14±0.05	15± 0.01
	30 mg/ml	18±0.03	12±0.1	15±0.1	17±0.12

	40 mg/ml	19±0.02	13± 0.1	16± 0.2	18± 0.11
	50 mg/ml	19±0.02	14±0.15	17± 0.04	18± 0.19
Gentamicine (GN)	50 mg/ml	22 ± 0.4	28±0.15	18±0.3	24 ± 0.2

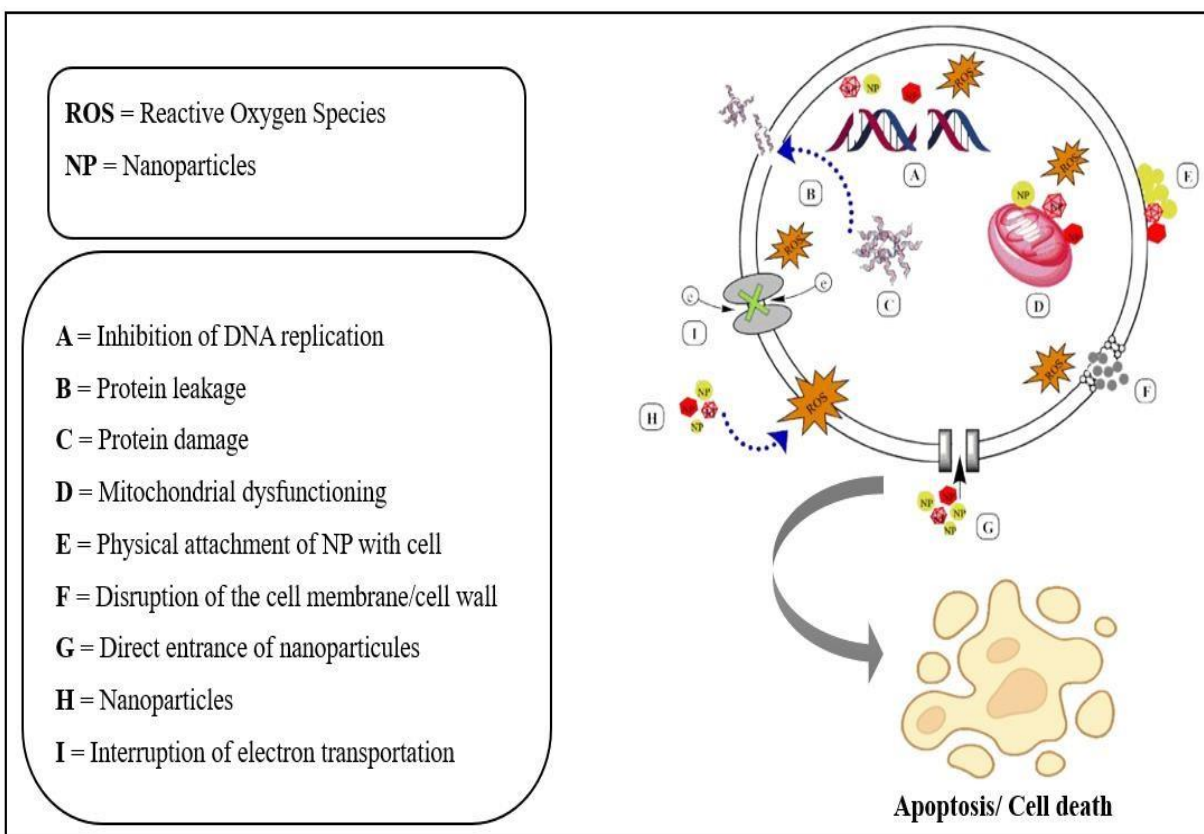


Figure III.15: Mécanisme d'action des nanoparticules contre les bactéries [156]

III.5 Activité antioxydante

L'analyse de la figure III.16 révèle l'activité de piégeage des radicaux (%) de l'acide ascorbique, du ZnO non dopée et des nanoparticules de ZnO dopée au Cu à diverses concentrations (0,2, 0,4, 0,6, 0,8 et 1 mg/ml), avec une teneur en Cu allant de 2% à 6%. En particulier, l'acide ascorbique a montré l'activité de piégeage des radicaux la plus élevée, servant de référence pour la comparaison. Inversement, les nanoparticules de ZnO non dopée ont montré l'activité de piégeage des radicaux la plus faible parmi les échantillons testés. Cependant, l'incorporation du dopage au

Cu dans les nanoparticules de ZnO NPs a entraîné une amélioration significative de l'activité de piégeage des radicaux. Cette amélioration était encore plus prononcée avec l'augmentation de la teneur en Cu, indiquant une corrélation positive entre la concentration en Cu et la capacité de piégeage des radicaux. De plus, l'activité de piégeage des radicaux de tous les échantillons testés a montré une relation dose-dépendante, l'activité augmentant progressivement à mesure que la concentration en nanoparticules augmentait.

Les observations de l'analyse précédente peuvent s'expliquer par les principes d'évaluation de l'activité antioxydante utilisant le 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl (DPPH), un radical libre azoté stable. Lorsque les radicaux DPPH rencontrent des antioxydants, tels que ceux testés dans l'étude, ils subissent un processus de réduction, entraînant une diminution de l'absorbance mesurée à 517 nm. Cette réduction est facilitée par le transfert de densité électronique de l'antioxydant vers l'électron solitaire de l'atome d'azote au sein de la molécule DPPH [246][22]. Par conséquent, ce transfert d'électrons provoque une diminution de l'intensité du pic d'absorption à 517 nm et le changement résultant de la couleur de la solution DPPH du violet foncé au jaune [228].

L'activité de piégeage des radicaux plus élevée observée de l'acide ascorbique, des nanoparticules de ZnO non dopée et des nanoparticules de ZnO dopée au Cu à des concentrations élevées et avec une teneur croissante en Cu peut être attribuée à leur efficacité dans le transfert de la densité électronique à l'atome d'azote des radicaux DPPH. L'acide ascorbique, connu pour ses propriétés antioxydantes, agit comme la norme la plus élevée, montrant la plus forte activité de piégeage des radicaux libres. Malgré une activité inférieure à celle de l'acide ascorbique, les nanoparticules de ZnO non dopée présentent toujours des propriétés antioxydantes remarquables. Cependant, l'incorporation de dopage au cuivre dans les nanoparticules de ZnO améliore leur capacité à éliminer les radicaux libres, car une teneur plus élevée en cuivre est associée à une plus grande activité antioxydante [228]. Cela indique que l'introduction d'ions cuivre dans le réseau ZnO améliore ses capacités de transfert d'électrons, conduisant à une réduction plus efficace des radicaux DPPH et donc à une activité de piégeage des radicaux libres plus élevée.

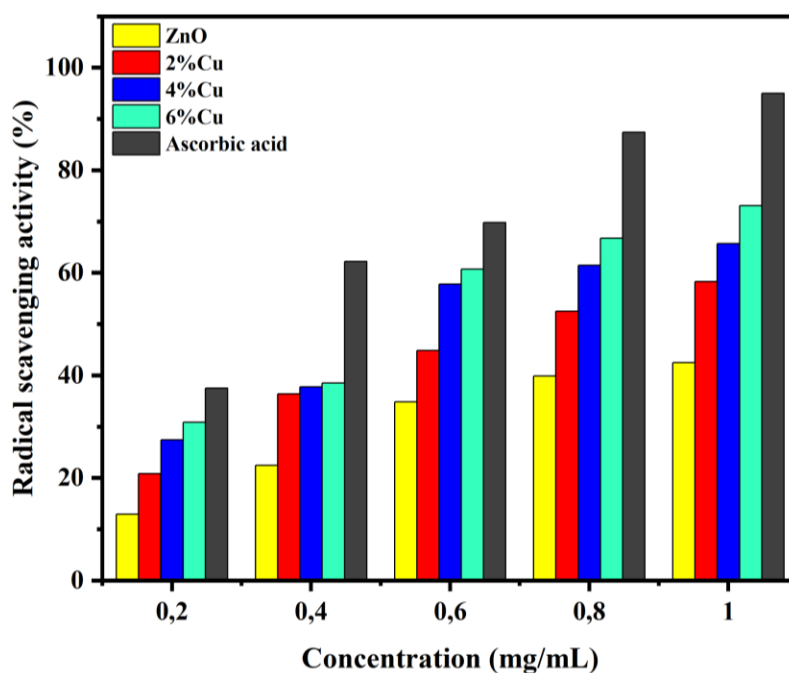


Figure III.16: Activité antioxydante du ZnO non dopée et du ZnO dopée au Cu avec différentes teneurs en Cu de 2%, 4% et 6% de Cu.

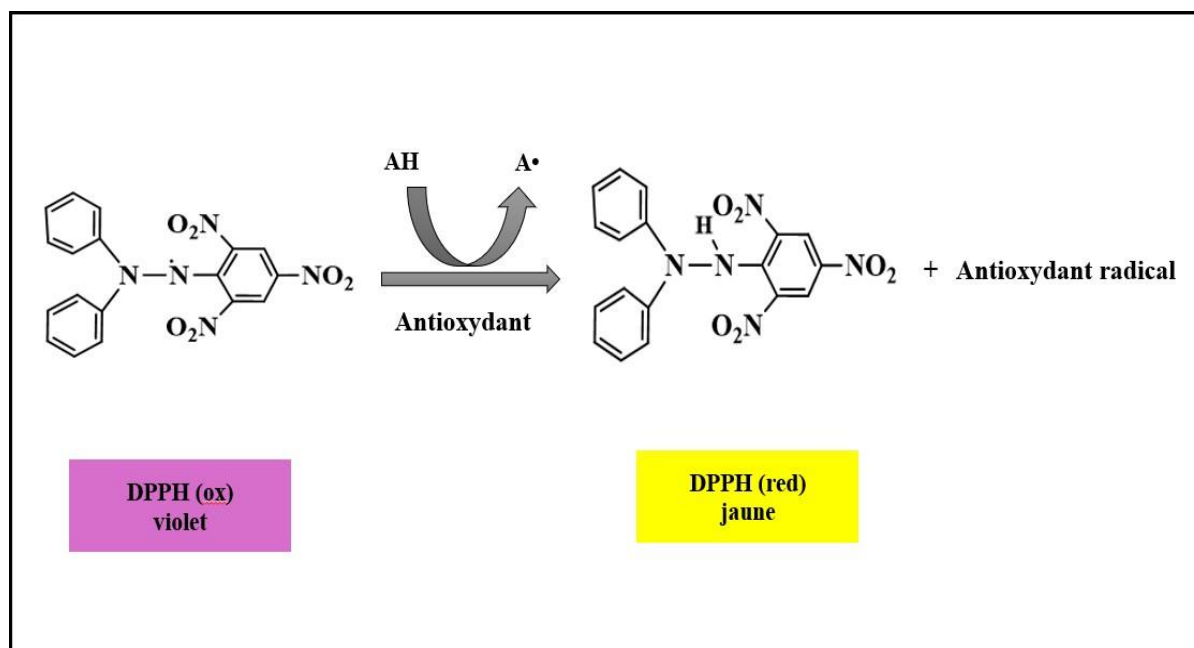


Figure III.17: Mécanisme antioxydant des nanoparticules vers le test DPPH

Conclusion générale

Conclusion générale

Conclusion générale

En conclusion, cette étude fournit une analyse complète de la synthèse, de la caractérisation et des propriétés multifonctionnelles des nanoparticules de ZnO dopée au Cu synthétisées à l'aide d'une technique de plasma GAD. La méthode GAD offre une approche durable, rentable et évolutive pour la synthèse de nanoparticules de ZnO dopée au métal, qui présentent un intérêt significatif en raison de leurs propriétés ajustables et de leurs applications potentielles dans divers domaines.

Des études de caractérisation utilisant des techniques avancées telles que le DRX a confirmé la structure hexagonale du ZnO pur et révélé l'apparition de deux pics caractéristiques du CuO à $35,58^\circ$ et $38,82^\circ$ dans les échantillons dopée, prouvant l'incorporation du cuivre dans le réseau. Les observations MEB ont montré une augmentation significative de la taille des particules lorsque la concentration en Cu augmente, accompagnée d'une distribution plus homogène. L'analyse EDX a confirmé la présence de Zn, O et Cu dans les échantillons dopée, tout en montrant une diminution des ratios en O et Zn avec l'augmentation du dopage, signe de modifications structurales internes.

Les spectres FTIR ont révélé des bandes caractéristiques du Zn–O entre 400 et 650 cm^{-1} , ainsi que des déformations liées à la présence du Cu, confirmant la formation de liaisons modifiées. Les analyses Raman ont également mis en évidence des modes vibratoires caractéristiques du ZnO, avec des décalages indiquant la présence de défauts introduits par le dopage au Cu.

Les mesures UV-Visible ont montré un pic d'absorption à 378 nm pour le ZnO pur, avec une augmentation progressive de la bande interdite : $3,21\text{ eV}$ (ZnO), $3,35\text{ eV}$ (2 % Cu), $3,47\text{ eV}$ (4 % Cu) et $3,66\text{ eV}$ (6 % Cu). Cette élargissement confirme une modification significative de la structure électronique due au Cu. L'analyse ATG montre que le ZnO pur possède une bonne stabilité thermique avec une faible perte de masse. En revanche le dopage au Cu entraîne une augmentation progressive de la perte de masse qui traduisant une diminution de la stabilité thermique du ZnO à haute température.

Conclusion générale

L'analyse PSD montre que l'ajout de Cu conduit à la formation de très petites particules ainsi que la formation de particules plus grosses augmente avec l'augmentation de la concentration en Cu ce qui peut refléter l'effet du Cu sur la croissance des cristaux de ZnO. La mesure du potentiel zêta a montré une baisse de la stabilité colloïdale avec l'augmentation du Cu, indiquant une tendance plus forte à l'agrégation des particules dopées.

Selon l'étude, il a été clairement démontré que l'efficacité photocatalytique des nanoparticules diminuait pour l'ensemble des colorants organiques étudiés (BCB, MB et CR) à mesure que la concentration de dopage en cuivre augmentait, ZnO pur possède la meilleure activité, atteignant jusqu'à 99,38 % de dégradation (BCB), 100 % (MB) et 100 % (CR). Le dopage au Cu a conduit à une diminution progressive de l'efficacité photocatalytique. Par exemple, la dégradation du MB est passée de 94,76 % (2 % Cu) à 79,38 % (4 % Cu) puis 55,31 % (6 % Cu). Cette baisse suggère qu'un dopage excessif favorise la recombinaison des paires électron-trou ou augmente les défauts qui limitent les performances photocatalytiques.

Les tests d'activité antibactérienne ont montré un effet dose-dépendant des ZnO NPs non dopée contre les bactéries Gram-positives et Gram-négatives, avec une efficacité plus faible observée pour les ZnO NPs dopée au Cu, indiquant que l'excès de cuivre pourrait réduire l'efficacité antibactérienne.

En revanche, l'activité antioxydante a été significativement améliorée par le dopage. Les nanoparticules dopées ont montré une capacité supérieure de piégeage des radicaux DPPH comparée au ZnO pur, démontrant que le Cu favorise le transfert électronique vers les radicaux libres.

Ces résultats renforcent considérablement notre compréhension de la synthèse des nanoparticules par la technologie plasma froid et révèlent la relation complexe qui lie la concentration de dopage aux propriétés multifonctionnelles du ZnO. Ils montrent clairement que l'introduction de cuivre modifie en profondeur la structure, les caractéristiques optiques, la stabilité colloïdale et les performances fonctionnelles des nanoparticules. Ainsi, un dopage modéré peut améliorer certaines propriétés, notamment l'activité antioxydante, tandis qu'un dopage excessif peut au contraire altérer l'efficacité photocatalytique et diminuer l'activité antibactérienne. Cette compréhension globale met en évidence l'importance d'un contrôle

Conclusion générale

précis du taux de dopage afin d'optimiser les performances des nanoparticules et d'orienter leur utilisation potentielle dans des applications telles que la photocatalyse, les agents antibactériens ou les antioxydants.

Enfin, les perspectives futures devraient se concentrer sur l'optimisation des paramètres de synthèse du plasma GAD afin d'atteindre des niveaux de dopage plus cohérents et contrôlés, ainsi que sur l'exploration de la stabilité à long terme et de l'impact environnemental de ces nanoparticules. De plus, des études supplémentaires sur les mécanismes à l'origine des changements observés dans les activités photocatalytiques, antibactériennes et antioxydantes sont nécessaires pour exploiter pleinement le potentiel des ZnO NPs dopée au cuivre dans diverses applications technologiques et biomédicales.

Références
Bibliographies

Références bibliographies

- [1] R. Ebrahimi *et al.*, “Effects of doping zinc oxide nanoparticles with transition metals (Ag, Cu, Mn) on photocatalytic degradation of Direct Blue 15 dye under UV and visible light irradiation,” *J. Environ. Heal. Sci. Eng.*, vol. 17, pp. 479–492, 2019.
- [2] T. Khalafi, F. Buazar, and K. Ghanemi, “Phycosynthesis and enhanced photocatalytic activity of zinc oxide nanoparticles toward organosulfur pollutants,” *Sci. Rep.*, vol. 9, no. 1, p. 6866, 2019.
- [3] M. Ahmad *et al.*, “Phytogenic fabrication of ZnO and gold decorated ZnO nanoparticles for photocatalytic degradation of Rhodamine B,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 9, no. 1, p. 104725, 2021.
- [4] M. Hjiri, F. Bahanan, M. S. Aida, L. El Mir, and G. Neri, “High performance CO gas sensor based on ZnO nanoparticles,” *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, vol. 30, pp. 4063–4071, 2020.
- [5] S. Anjum *et al.*, “Recent advances in zinc oxide nanoparticles (ZnO NPs) for cancer diagnosis, target drug delivery, and treatment,” *Cancers (Basel)*, vol. 13, no. 18, p. 4570, 2021.
- [6] M. F. Al-Hakkani, “Biogenic copper nanoparticles and their applications: A review,” *SN Appl. Sci.*, vol. 2, no. 3, p. 505, 2020.
- [7] S. Noor *et al.*, “A fungal based synthesis method for copper nanoparticles with the determination of anticancer, antidiabetic and antibacterial activities,” *J. Microbiol. Methods*, vol. 174, p. 105966, 2020.
- [8] D. Barani, M. L. Tedjani, Z. Younes, S. Meneceur, S. E. Laouini, and H. Hammami, “Biomass-mediated synthesis of ZnO and Mg@ ZnO nanoparticles for enhancing the degradation of m-toluidine and p-toluidine,” *Biomass Convers. Biorefinery*, vol. 13, no. 8, pp. 7311–7318, 2023.
- [9] B. P. Swain, “The role of process temperature on structural, optical, vibrational and electronic environments of thermal chemical vapor-deposited copper-doped zinc oxide nanostructured thin films,” *Appl. Phys. A*, vol. 126, no. 8, p. 642, 2020.
- [10] R. O. Ijeh, C. O. Ugwuoke, E. B. Ugwu, S. O. Aisida, and F. I. Ezema, “Structural, optical and magnetic properties of Cu-doped ZrO₂ films synthesized by electrodeposition method,” *Ceram. Int.*, vol. 48, no. 4, pp. 4686–4692, 2022.
- [11] B. K. Das *et al.*, “Effect of Milling Time, Doping Concentration and Temperature on the Structural, Microstructural and Optical Properties of Cu Doped ZnO Nanoceramics,” 2020.
- [12] B. Chander Joshi and A. K. Chaudhri, “Sol–gel-derived Cu-doped ZnO thin films for optoelectronic applications,” *ACS omega*, vol. 7, no. 25, pp. 21877–21881, 2022.
- [13] Z. Ge *et al.*, “Preparation of Cu-doped ZnO nanoparticles via layered double hydroxide and application for dye-sensitized solar cells,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 150, p. 109833, 2021.
- [14] Z. Qing, L. Haixia, L. Huali, L. Yu, Z. Huayong, and L. Tianduo, “Solvothermal synthesis and photocatalytic properties of NiO ultrathin nanosheets with porous structure,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 328, pp. 525–530, 2015.
- [15] S. Shenoy, S. Ahmed, I. M. C. Lo, S. Singh, and K. Sridharan, “Rapid sonochemical synthesis of copper doped ZnO grafted on graphene as a multi-component hierarchically structured visible-light-driven photocatalyst,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 140, p. 111290, 2021.
- [16] T. M. Laid, K. Abdelhamid, L. S. Eddine, and B. Abderrhmane, “Optimizing the biosynthesis parameters of iron oxide nanoparticles using central composite design,” *J. Mol. Struct.*, vol. 1229, p. 129497, 2021.

Références bibliographies

- [17] N. Bounedjar, M. F. Ferhat, L. Toukal, and R. Messai, “Non thermal plasma synthesis of ZnO nanoparticles and their corrosion inhibition activity on XC70 mild steel pipeline in 1 M HCl acidic medium,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 311, p. 128555, 2024.
- [18] G. Primc, K. Brenčič, M. Mozetič, and M. Gorjanc, “Recent advances in the plasma-assisted synthesis of zinc oxide nanoparticles,” *Nanomaterials*, vol. 11, no. 5, p. 1191, 2021.
- [19] L. D. Ardila-Leal, R. A. Poutou-Piñales, A. M. Pedroza-Rodríguez, and B. E. Quevedo-Hidalgo, “A brief history of colour, the environmental impact of synthetic dyes and removal by using laccases,” *Molecules*, vol. 26, no. 13, p. 3813, 2021.
- [20] A. Ashwini, L. Saravanan, V. Sabari, M. Astalakshmi, and N. Kanagathara, “Effect of Cu doping with varying pH on photocatalytic activity of ZnO nanoparticles for the removal of organic pollutants,” *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 155, p. 111137, 2023.
- [21] S. Soren, S. Kumar, S. Mishra, P. K. Jena, S. K. Verma, and P. Parhi, “Evaluation of antibacterial and antioxidant potential of the zinc oxide nanoparticles synthesized by aqueous and polyol method,” *Microb. Pathog.*, vol. 119, pp. 145–151, 2018.
- [22] D. Das, B. C. Nath, P. Phukon, and S. K. Dolui, “Synthesis of ZnO nanoparticles and evaluation of antioxidant and cytotoxic activity,” *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, vol. 111, pp. 556–560, 2013.
- [23] Z. N. de Souza, D. F. de Moura, L. A. de Almeida Campos, C. R. Córdula, and I. M. F. Cavalcanti, “Antibiotic resistance profiles on pathogenic bacteria in the Brazilian environments,” *Arch. Microbiol.*, vol. 205, no. 5, p. 185, 2023.
- [24] I. S. Okeke *et al.*, “Impact of particle size and surface defects on antibacterial and photocatalytic activities of undoped and Mg-doped ZnO nanoparticles, biosynthesized using one-step simple process,” *Vacuum*, vol. 187, p. 110110, 2021.
- [25] I. S. Okeke, K. K. Agwu, A. A. Ubachukwu, M. Maaza, and F. I. Ezema, “Impact of Cu doping on ZnO nanoparticles phyto-chemically synthesized for improved antibacterial and photocatalytic activities,” *J. Nanoparticle Res.*, vol. 22, pp. 1–18, 2020.
- [26] D. Suresh, P. C. Nethravathi, H. Rajanaika, H. Nagabhushana, and S. C. Sharma, “Green synthesis of multifunctional zinc oxide (ZnO) nanoparticles using Cassia fistula plant extract and their photodegradative, antioxidant and antibacterial activities,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 31, pp. 446–454, 2015.
- [27] S. F. Mossallam, E. I. Amer, and R. G. Diab, “Potentiated anti-microsporidial activity of Lactobacillus acidophilus CH1 bacteriocin using gold nanoparticles,” *Exp. Parasitol.*, vol. 144, pp. 14–21, 2014.
- [28] H. Mohd Yusof, R. Mohamad, U. H. Zaidan, and N. Abdul Rahman, “Microbial synthesis of zinc oxide nanoparticles and their potential application as an antimicrobial agent and a feed supplement in animal industry: a review,” *J. Anim. Sci. Biotechnol.*, vol. 10, pp. 1–22, 2019.
- [29] J.-L. Monino, “Nanotechnologies et intelligence économique: enjeux de la valorisation de l’information et de la création de connaissances,” *Marché Organ.*, no. 3, pp. 207–228, 2020.
- [30] G. James, *Introduction à la nanotechnologie*. Gilad James Mystery School.
- [31] S. Serge *et al.*, “Rapport de Prospective Conseil Scientifique CNRS Ingénierie (Ex: INSIS).” CNRS Ingénierie, 2023.
- [32] B. Mubeen *et al.*, “Nanotechnology as a novel approach in combating microbes providing an

Références bibliographies

- alternative to antibiotics,” *Antibiotics*, vol. 10, no. 12, p. 1473, 2021.
- [33] Z. Gong, H. T. Chan, Q. Chen, and H. Chen, “Application of nanotechnology in analysis and removal of heavy metals in food and water resources,” *Nanomaterials*, vol. 11, no. 7, p. 1792, 2021.
- [34] M. Auffan, J. Rose, J.-Y. Bottero, G. V Lowry, J.-P. Jolivet, and M. R. Wiesner, “Towards a definition of inorganic nanoparticles from an environmental, health and safety perspective,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 4, no. 10, pp. 634–641, 2009.
- [35] A. Hreibi, “Hybridation de fibres optiques et de nanoparticules semiconductrices: application aux sources lumineuses.” Université de Limoges, 2012.
- [36] G. Tetard, “Modélisation de la formation de nanoparticules et des effets’ dusty plasma’ dans les décharges radio-fréquence d’argon-acétylène.” Université Paris-Nord-Paris XIII, 2022.
- [37] A. Loubat, “Croissance par voie chimique et propriétés de transport électronique de nanofils d’or.” INSA de Toulouse, 2014.
- [38] R. ZERROUKI, “Etude de l’Influence de la Distribution des Nanocharges sur le Comportement Mécanique du Nanocomposite.” Université Ibn Khaldoun-Tiaret-, 2022.
- [39] C. Pisani, “Etude toxicogénomique de nanovecteurs de silice mésoporeuse: relation entre décoration et toxicité| Theses. fr.” Montpellier, 2017.
- [40] H. Laala and I. Kortali, “Analyse de la charge critique de flambement d’un nanotube de carbone monocouche type zigzag situé dans un milieu élastique.” FACULTÉ DES SCIENCES APPLIQUÉES DÉPARTEMENT GÉNIE CIVIL, 2017.
- [41] A. MIMOUNI and K. KELLOU, “Synthèse et caractérisation des nanoparticules d’oxyde de zinc et leur application sur la photodégradation d’oxalate vert de malachite.” University GHardaia, 2024.
- [42] M. Z. Kheira, “Micro et nanoparticules magnétiques à base de polysaccharides modifiés pour le transport à cible des médicaments antitumorales.” Université de Chlef Directeur de recherche Mr. DJENNAD Mhamed Pr, Université ..., 2021.
- [43] S. Combettes, “Croissance et morphologie de nanoparticules coeur-coquille Fe@ Au facettées: une étude expérimentale et théorique.” Université Paul Sabatier-Toulouse III, 2020.
- [44] K. Proulx, “Séparation, détection et caractérisation de nanoparticules manufacturées dans des eaux naturelles et usées avec la chromatographie hydrodynamique et de multiples détecteurs.,” 2014.
- [45] B. Abderrhmane, “Optimisation de biosynthèse des nanoparticules d’oxyde de fer par l’utilisation de différents extraits des plantes et évaluation de leur activité biologique.” Université d’El-Oued, 2022.
- [46] R. Dadi, “Synthèse de nanoparticules d ‘oxydes métalliques et leur activité antibactérienne.” Université Paris-Nord-Paris XIII, 2019.
- [47] E.-D. Ciuculescu, “Synthèse et étude des propriétés de nanoparticules magnétiques de type coeur-coquille.” thèse de Doctorat, Université de Toulouse III-Paul Sabatier, 2006.
- [48] R. Benoit, “Spéciation chimique des nanoparticules d’argent dans les sols,” 2013.
- [49] S. Darwish, “Ingénierie des nanomatériaux magnétiques: de la synthèse biomimétique aux applications nanotechnologiques.” Université Paris Cité, 2023.
- [50] A. Bouibed, “Etude de nouvelles stratégies de synthèse en vue de concevoir des matériaux hybrides:

Références bibliographiques

- application au renforcement des polymères.” 2022.
- [51] A. Ben Amor, “Investigations expérimentales du transport thermique et électronique dans des nanofils hétérostructurés 3C/2H.” Université de Bordeaux, 2021.
- [52] C. Leviel, “Relations structures/propriétés de matériaux d’électrodes en couches minces pour applications microbatteries Lithium-ion.” Université de Lille, 2022.
- [53] A. EL MOUTARAJI, “effect of nanoparticles (silver, erbium, gadolinium) on physical properties of nanofluid and polymer nanocomposite,” 2021.
- [54] B. Ma, “Nanoparticules dans des matrices métalliques pour des applications en automobiles.” Sorbonne université, 2021.
- [55] J. Martin-Besnardiere, “Synthèse et caractérisation de nanoparticules d’oxydes sous-stoechiométriques: vers des applications dans le domaine de l’énergie.” Paris 6, 2013.
- [56] S. E. Salou, “Détection et quantification de nanoparticules de dioxyde de titane dans les fluides biologiques par Simple Particule ICP-MS,” 2021.
- [57] S. Hebié, “Etudes électrochimiques des nanoparticules d’or: corrélation structure/activité,” *Univ. Poitiers*, 2013.
- [58] M. Ladhari, “Architecture générique de fusion par approche Top-Down: application à la localisation d’un robot mobile.” Université Clermont Auvergne [2017-2020], 2020.
- [59] S. Iravani, H. Korbekandi, S. V. Mirmohammadi, and B. Zolfaghari, “Synthesis of silver nanoparticles: chemical, physical and biological methods,” *Res. Pharm. Sci.*, vol. 9, no. 6, pp. 385–406, 2014.
- [60] A. BOUZAR, “SYNTHESE DE NANOPARTICULE D’OR ET LEUR CARACTERISATION PAR GRANULOMETRIE LASER.” 07-01-2018, 2017.
- [61] A. Chouf and N. M me Taloub, “Effet Du ph surla synthese des nanoparticule d’oxyde de cuivre preparees par precipitation chimique et leur propriette photocatalitique,” 2022.
- [62] N. Tiabi, “Synthèse de préformes dopées ytterbium par voie poudre pour la réalisation des lasers à fibre de haute puissance.” Université de Limoges, 2023.
- [63] P. Innocenzi, “Understanding sol–gel transition through a picture. A short tutorial,” *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 94, pp. 544–550, 2020.
- [64] S. K. Tripathi, R. Kaur, H. Kaur, M. Rani, J. Kaur, and H. Kaur, “Fabrication and electrical characterization of memristor with TiO₂ as an active layer,” in *AIP Conference Proceedings*, AIP Publishing, 2015.
- [65] A. Legrand, “Séminaire sur la synthèse assistée par micro-ondes,” in *CNRS*, 2014.
- [66] L. BABENETTE and A. M. FEKHAR, “Préparation, caractérisation et application des couches minces à base des métaux nanomatériaux. Production des nanomatériaux pour traitement et désinfection de l’eau Smart-NM-H₂O purification.” université Ghardaia, 2023.
- [67] D. BARANI, “Optimisation des conditions opératoires de synthèse verte de nanoparticules de ZnO à l’aide d’extrait des feuilles de Phoenix Dactylifera. L.” Université Mohamed Khider-Biskra, 2020.
- [68] G. Gahlawat and A. R. Choudhury, “A review on the biosynthesis of metal and metal salt nanoparticles by microbes,” *RSC Adv.*, vol. 9, no. 23, pp. 12944–12967, 2019.

Références bibliographiques

- [69] L. Villatte, “Frittage hydrothermal: un procédé de frittage basse température.” Université de Bordeaux, 2022.
- [70] D. Zhang *et al.*, “Modified hydrothermal synthesis and structural characterization of monoclinic $(K_xNa_{1-x})NbO_3$ ($0.05 \leq x \leq 0.15$) rods,” *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 7, pp. 8837–8842, 2015.
- [71] S. Ben Afia, “Influence d’un traitement mécanique de nanocristallisation superficielle (SMAT) sur l’oxydation à hautes températures de l’acier 316L.” Université de Technologie de Troyes, 2016.
- [72] N. Gharzouli, “Corrélation entre structure et propriétés de systèmes composites à matrice thermoplastique et particules inorganiques de taille nanoscopique.” 2024.
- [73] M. S. MOUETSI, “ÉLABORATION ET CARACTERISATION PAR DIFFERENTES TECHNIQUES DE COUCHES MINCES D’OXYDES METALLIQUES UTILISABLES COMME CAPTEURS ET POUR LA PHOTOCATALYSE,” 2024.
- [74] A. Arnould, “Caractérisation de nanoparticules en milieux complexes: Applications à des nanoparticules organiques et métalliques.” Université Grenoble Alpes, 2018.
- [75] M. Thiry, N. Carrillo, C. Franke, and N. Martineau, “Technique de préparation des minéraux argileux en vue de l’analyse par diffraction des Rayons X et introduction à l’interprétation des diagrammes,” 2013.
- [76] F. d’Errico and J. Espinet-Moucadel, “L’emploi du microscope électronique à balayage pour l’étude expérimentale de traces d’usure: raclage sur bois de cervidé,” *Bull. la Société préhistorique française*, pp. 91–96, 1986.
- [77] M. KARLÍK and B. JOUFFREY, “Étude des métaux par microscopie électronique en transmission (MET)-Formation des images,” 2008.
- [78] A. Bottenmuller *et al.*, “Une approche pour l’analyse granulométrique de particules condensées sur des images en niveaux de gris,” in *GRETSI 2023-29ème Colloque Francophone du Traitement du Signal et des Images*, GRETSI-Groupe de Recherche en Traitement du Signal et des Images, 2023.
- [79] F. Hermal, “Recouvrement et modification de nanoparticules afin d’optimiser leurs propriétés physico-chimiques pour des applications pharmaceutiques.” Université de Strasbourg, 2019.
- [80] N. ZAIDI, H. ZEDIRA, B. BEZZAZI, and M. A. Benbouras, “Analyse Thermogravimétriques et Thermo-Différentielles (ATG/ATD) d’un Béton”.
- [81] V. Landry, *Étude de la métallisation du poly (méthacrylate) de méthyle par microscopie à force atomique, spectroscopie photoélectronique des rayons X et angles de contact statiques et dynamiques*. Library and Archives Canada= Bibliothèque et Archives Canada, Ottawa, 2006.
- [82] K. BELLAOUAR, C. HOUTIA, and K. Rekia, “Mise en marche d’un apparail de mesure par infrarouge (IR) ftir.” Ghardaia, 2014.
- [83] L. Merad, “Etude par Spectroscopie Raman et modélisation d’une résine composite RTM.” Université de Metz, 2010.
- [84] D. Kuss, “Gestion intégrée de rejets d’assainissement: applicabilité de la mesure de pollution par spectrophotométrie UV/Visible et des techniques d’identification de système.” Strasbourg, 2010.
- [85] Z. Zhang, “Preparation and characterization of lignin nanoparticles (LNPs) and their applications in nanocatalysts and biocomposite films| Theses. fr.” Compiègne, 2023.

Références bibliographiques

- [86] J. MAJIMEL, M. TREGUER-DELAPIERRE, T. CARDINAL, F. ROCCO, F. WEILL, and C. Marie-Joséc, “Les nanoparticules composites pour les applications optiques et biologiques-Les apports de la Microscopie Electronique en Transmission”.
- [87] I. Pavel*, “Les nanos: applications et enjeux,” *Réalités Ind.*, no. 3, pp. 74–83, 2010.
- [88] P. Viaud, “Les politiques environnementales de gestion des déchets plastiques.” En ligne, [https://www.ieei.eu/Ressources/FCK/image/RECHERCHE/Theses_2019 ...](https://www.ieei.eu/Ressources/FCK/image/RECHERCHE/Theses_2019...), 2020.
- [89] L. Wang, C. Hu, and L. Shao, “The antimicrobial activity of nanoparticles: present situation and prospects for the future,” *Int. J. Nanomedicine*, pp. 1227–1249, 2017.
- [90] F. GHALEB, “PLASMA,” 2023.
- [91] D. Kelly, “Espace liminal et naissance du poème dans Le Quatrième état de la matière,” *La Chouette*, pp. 22–27, 1995.
- [92] M. Kono and M. Skoric, *Nonlinear physics of plasmas*, vol. 62. Springer Science & Business Media, 2010.
- [93] H. Conrads and M. Schmidt, “Plasma generation and plasma sources,” *Plasma sources Sci. Technol.*, vol. 9, no. 4, p. 441, 2000.
- [94] A. Doubla, É. B. Tsagou-Sobze, D. Moussa, R. Burlica, E. Hnatiuc, and J.-L. Brisset, “Destruction plasmachimique d’urée et de thiourée par décharge électrique à pression atmosphérique,” *Rev. des Sci. l’eau*, vol. 20, no. 3, pp. 265–272, 2007.
- [95] F. W. B. Tatchemo and F. William, “Synthèse par plasma d’arc glissant des dioxydes de manganèse MnO₂: application à la dégradation catalytique de la Tartrazine Jaune dans les eaux usées,” *UCL-Université Cathol. Louvain*, 2018.
- [96] A. Tiya Djowe, “Adsorbants et catalyseurs à base d’argile préparés par voie plasmachimique pour la dépollution des eaux résiduaires industrielles.” UCL-Université Catholique de Louvain, 2014.
- [97] T. Arnold and G. Böhm, “Application of atmospheric plasma jet machining (PJM) for effective surface figuring of SiC,” *Precis. Eng.*, vol. 36, no. 4, pp. 546–553, 2012.
- [98] A. Fridman, *Plasma chemistry*. Cambridge university press, 2008.
- [99] T.-J. Koyaouili, “Etude des procédés plasmas dans l’élimination des polluants organiques persistants dans les effluents aqueux.” Université Pierre et Marie Curie-Paris VI; Université de Yaoundé I, 2016.
- [100] G. Petitpas, J.-D. Rollier, A. Darmon, J. Gonzalez-Aguilar, R. Metkemeijer, and L. Fulcheri, “A comparative study of non-thermal plasma assisted reforming technologies,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 32, no. 14, pp. 2848–2867, 2007.
- [101] J. C. Whitehead, “Plasma-catalysis: the known knowns, the known unknowns and the unknown unknowns,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 49, no. 24, p. 243001, 2016.
- [102] A. Schutze, J. Y. Jeong, S. E. Babayan, J. Park, G. S. Selwyn, and R. F. Hicks, “The atmospheric-pressure plasma jet: a review and comparison to other plasma sources,” *IEEE Trans. plasma Sci.*, vol. 26, no. 6, pp. 1685–1694, 1998.
- [103] L. Bárdos and H. Baránková, “Cold atmospheric plasma: Sources, processes, and applications,” *Thin Solid Films*, vol. 518, no. 23, pp. 6705–6713, 2010.

Références bibliographiques

- [104] N. Zhang, “Diagnostics d’un jet plasma d’arc soufflé sous très faible pression.” Université de Technologie de Belfort-Montbéliard; Université de Franche-Comté, 2010.
- [105] M. Dufay, “Implants viscéraux fonctionnels élaborés par plasma froid et electrospinning.” Université de Lille, 2021.
- [106] J.-P. BOEUF, L. BOUFENDI, P. CHABERT, and J. JOLLY, “Effets de la fréquence d’excitation sur l’uniformité du plasma dans les réacteurs capacitifs grande surface.” ECOLE POLYTECHNIQUE, 2004.
- [107] A. Czernichowski, “Gliding arc: applications to engineering and environment control,” *Pure Appl. Chem.*, vol. 66, no. 6, pp. 1301–1310, 1994.
- [108] H. Lesueur, A. Czernichowski, and J. Chapelle, “Dispositif de génération de plasmas basse température par formation de décharges électriques glissantes,” *French Pat.*, vol. 2639172, 1988.
- [109] E. B. Tsagou-Sobze, D. Moussa, A. Doubla, E. Hnatiuc, and J.-L. Brisset, “Gliding discharge-induced oxidation of a toxic alkaloid,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 152, no. 1, pp. 446–449, 2008.
- [110] G. Kamgang-Youbi, J.-M. Herry, M.-N. Bellon-Fontaine, J.-L. Brisset, A. Doubla, and M. Naïtali, “Evidence of temporal postdischarge decontamination of bacteria by gliding electric discharges: application to *Hafnia alvei*,” *Appl. Environ. Microbiol.*, vol. 73, no. 15, pp. 4791–4796, 2007.
- [111] S. Limam, “La bio décontamination de surface par plasma froid: Contribution par l’étude de procédés de traitement de surface à pression atmosphérique.” Université Paris Saclay (COmUE), 2019.
- [112] M. Boudiaf, “Etude d’une Décharge Electrique Etude d’une Décharge Electrique pour Ecrans à Plasma pour Ecrans à Plasma.” Université des Sciences et de la Technologie d’Oran, 2011.
- [113] S. Birania, A. K. Attkan, S. Kumar, N. Kumar, and V. K. Singh, “Cold plasma in food processing and preservation: A review,” *J. Food Process Eng.*, vol. 45, no. 9, p. e14110, 2022.
- [114] J. L. Brisset *et al.*, “Chemical Reactivity of Discharges and Temporal Post-Discharges in Plasma Treatment of Aqueous Media: Examples of Gliding Discharge Treated Solutions,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 47, no. 16, pp. 5761–5781, 2008, doi: 10.1021/ie701759y.
- [115] F. Hanon and E. M. Gaigneaux, “Synthèse de catalyseurs de type oxydes métalliques simples et mixtes par plasma glidarc à air humide,” 2020.
- [116] M. R. Ghezzer, F. Abdelmalek, M. Belhadj, N. Benderdouche, and A. Addou, “Gliding arc plasma assisted photocatalytic degradation of anthraquinonic acid green 25 in solution with TiO₂,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 72, no. 3–4, pp. 304–313, 2007.
- [117] F. Abdelmalek, R. A. Torres, E. Combet, C. Petrier, C. Pulgarin, and A. Addou, “Gliding Arc Discharge (GAD) assisted catalytic degradation of bisphenol A in solution with ferrous ions,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 63, no. 1, pp. 30–37, 2008.
- [118] S. R. Sun, S. Kolev, H. X. Wang, and A. Bogaerts, “Coupled gas flow-plasma model for a gliding arc: investigations of the back-breakdown phenomenon and its effect on the gliding arc characteristics,” *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 26, no. 1, p. 15003, 2016.
- [119] C. Douat, T. Dufour, and J. S. Sousa, “Les plasmas froids et le Vivant, de nouvelles avancées,” *Reflets la Phys.*, no. 75, pp. 24–30, 2023.
- [120] R. Hailili *et al.*, “Oxygen vacancies induced visible-light photocatalytic activities of CaCu₃Ti₄O₁₂

Références bibliographies

- with controllable morphologies for antibiotic degradation,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 221, pp. 422–432, 2018.
- [121] A. DJELLOULI, “Etude des propriétés thermodynamiques des hydrures métalliques par la méthode de l’exploitation des données: Application pour le stockage d’hydrogène.” Université IBN KHALDOUN, 2024.
- [122] U. G. M. Ekanayake *et al.*, “Atmospheric-pressure plasma seawater desalination: Clean energy, agriculture, and resource recovery nexus for a blue planet,” *Sustain. Mater. Technol.*, vol. 25, p. e00181, 2020.
- [123] S. Ghavam, M. Vahdati, I. A. G. Wilson, and P. Styring, “Sustainable ammonia production processes,” *Front. Energy Res.*, vol. 9, p. 580808, 2021.
- [124] Y. Lee, H. N. Han, W. Kim, and N. M. Hwang, “Effect of bipolar charging of SiH₄ on the growth rate and crystallinity of silicon films grown in the atmospheric pressure chemical vapor deposition process,” *Electron. Mater. Lett.*, vol. 16, pp. 385–395, 2020.
- [125] R. Ashraf, S. Riaz, Z. N. Kayani, and S. Naseem, “Effect of calcination on properties of ZnO nanoparticles,” *Mater. Today Proc.*, vol. 2, no. 10, pp. 5468–5472, 2015.
- [126] A. Doubla, L. B. Bello, M. Fotso, and J.-L. Brisset, “Plasmachemical decolourisation of Bromothymol Blue by gliding electric discharge at atmospheric pressure,” *Dye. Pigment.*, vol. 77, no. 1, pp. 118–124, 2008.
- [127] F. W. B. Tatchemo *et al.*, “Gliding arc plasma synthesis of MnO₂ nanorods for the plasma-catalytic bleaching of azoic Amaranth Red dye,” *Top. Catal.*, vol. 60, pp. 962–972, 2017.
- [128] A. Tiya-Djowe, S. Laminsi, G. L. Noupeyi, and E. M. Gaigneaux, “Non-thermal plasma synthesis of sea-urchin like α -FeOOH for the catalytic oxidation of Orange II in aqueous solution,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 176, pp. 99–106, 2015.
- [129] A. Tiya-Djowe, E. Acayanka, A. P. Mbouopda, W. Boyom-Tatchemo, S. Laminsi, and E. M. Gaigneaux, “Producing oxide catalysts by exploiting the chemistry of gliding arc atmospheric plasma in humid air,” *Catal. Today*, vol. 334, pp. 104–112, 2019.
- [130] A. Tiya-Djowe, N. Ruth, G. Kamgang-Youbi, E. Acayanka, S. Laminsi, and E. M. Gaigneaux, “FeOx-kaolinite catalysts prepared via a plasma-assisted hydrolytic precipitation approach for Fenton-like reaction,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 255, pp. 148–155, 2018.
- [131] Z. Peng *et al.*, “Facile synthesis of magnetic Fe@ Al-ZnO nanocomposite for photocatalytic bacterial inactivation under visible-light irradiation,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 123, p. 105560, 2021.
- [132] Z. Li *et al.*, “Plasma-induced oxygen vacancies enabled ultrathin ZnO films for highly sensitive detection of triethylamine,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 415, p. 125757, 2021.
- [133] B. Baruwati, D. K. Kumar, and S. V Manorama, “Hydrothermal synthesis of highly crystalline ZnO nanoparticles: a competitive sensor for LPG and EtOH,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 119, no. 2, pp. 676–682, 2006.
- [134] S. Bouhadoun, “Synthèse de nanoparticules de dioxyde de titane par pyrolyse laser et leur application en photocatalyse.” Université Paris Saclay (COMUE), 2015.
- [135] S. GHERRAS, “Interaction Polymères-Plasma: fonctionnalisation de surface de polymères par plasma à la pression atmosphérique.” 04/01/2017, 2016.

Références bibliographiques

- [136] A. Ghabi, “Etude des flammes non-prémélangées de biogaz assistées par plasma.” Université d’Orléans, 2023.
- [137] I. Courti, “Source plasma pour la décontamination microbiologique des liquides.” Université Paul Sabatier-Toulouse III, 2023.
- [138] A. Mukherjee and P. R. Ghosh, “Cellular and Molecular Physiology,” in *Textbook of Veterinary Physiology*, Springer, 2023, pp. 21–35.
- [139] K. C. Dannemiller, J. F. Gent, B. P. Leaderer, and J. Peccia, “Influence of housing characteristics on bacterial and fungal communities in homes of asthmatic children,” *Indoor Air*, vol. 26, no. 2, pp. 179–192, 2016.
- [140] K. H. Schleifer, “Classification of Bacteria and Archaea: past, present and future,” *Syst. Appl. Microbiol.*, vol. 32, no. 8, pp. 533–542, 2009.
- [141] M. Bustamante-Torres, D. Romero-Fierro, J. Estrella-Nuñez, E. Cuadros-Buenaventura, and E. Bucio, “Application of microbes in biotechnology, industry, and medical field,” *Appl. microbes Environ. Microb. Biotechnol.*, pp. 113–152, 2022.
- [142] S. Kumar and M. Tripathi, “Antibiotic resistant bacteria: A global menace,” *Virol. Immunol. J.*, vol. 1, no. 3, p. 118, 2017.
- [143] S. Kariuki and G. Dougan, “Antibacterial resistance in sub-Saharan Africa: an underestimated emergency,” *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, vol. 1323, no. 1, pp. 43–55, 2014.
- [144] M. Lacasse *et al.*, “2022 SPILF-Clinical Practice guidelines for the diagnosis and treatment of discovertebral infection in adults,” *Infect. Dis. Now*, vol. 53, no. 3, p. 104647, 2023.
- [145] B. Roumaïssa and M. Leila, “Propriétés probiotiques des bactéries lactiques.” Université laarbi tebessi tebessa, 2021.
- [146] G. C. DISEGHA and R. R. NROR, “Profiles Of Microorganisms And Diseases Associated With Bioaerosols And Ways Of Identifying Them.,” *Rivers State Univeristy J. Biol. Appl. Sci.*, vol. 1, no. 2, 2021.
- [147] I. A. Myles and S. K. Datta, “Staphylococcus aureus: an introduction,” in *Seminars in immunopathology*, Springer, 2012, pp. 181–184.
- [148] T. A. Taylor and C. G. Unakal, “Staphylococcus aureus,” *StatPearls [Internet]*, 2021.
- [149] L. S. Munoz-Price *et al.*, “Clinical epidemiology of the global expansion of Klebsiella pneumoniae carbapenemases,” *Lancet Infect. Dis.*, vol. 13, no. 9, pp. 785–796, 2013.
- [150] C. Y. Effah, T. Sun, S. Liu, and Y. Wu, “Klebsiella pneumoniae: an increasing threat to public health,” *Ann. Clin. Microbiol. Antimicrob.*, vol. 19, pp. 1–9, 2020.
- [151] N. Allocati, M. Masulli, M. F. Alexeyev, and C. Di Ilio, “Escherichia coli in Europe: an overview,” *Int. J. Environ. Res. Public Health*, vol. 10, no. 12, pp. 6235–6254, 2013.
- [152] T. A. T. Gomes *et al.*, “Diarrheagenic escherichia coli,” *Brazilian J. Microbiol.*, vol. 47, pp. 3–30, 2016.
- [153] M. GUERZOU, “Importance de l’action de quelques espèces de bactéries entomopathogènes sur certaines glandes de l’abeille domestique Apis mellifera-possibilités de traitements.” ENSA, 2017.
- [154] W. Wu, Y. Jin, F. Bai, and S. Jin, “Pseudomonas aeruginosa,” in *Molecular medical microbiology*,

Références bibliographiques

- Elsevier, 2015, pp. 753–767.
- [155] M. M. Mamun, A. J. Sorinolu, M. Munir, and E. P. Vejerano, “Nanoantibiotics: Functions and properties at the nanoscale to combat antibiotic resistance,” *Front. Chem.*, vol. 9, p. 687660, 2021.
- [156] C.-E. Lemaoui, H. Layaida, A. Badi, and N. Foudi, “Stratégies actuelles de lutte contre la résistance aux antibiotiques,” *J. des Anti-infectieux*, vol. 19, no. 1, pp. 12–19, 2017.
- [157] H. El Haité, “Traitement des eaux usées par les réservoirs opérationnels et réutilisation pour l’irrigation.” Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2010.
- [158] L. Dabouineau, Y. Lamy, and P. Collas, “Phytoremédiation et phytorestauration ou l’utilisation des plantes pour la dépollution et l’épuration des eaux usées,” *Le rôle d’eau*, vol. 124, pp. 8–15, 2005.
- [159] A. Bhargava, “Physico-chemical waste water treatment technologies: an overview,” *Int J Sci Res Educ*, vol. 4, no. 5, pp. 5308–5319, 2016.
- [160] G. Crini, A. J. Montiel, and P.-M. Badot, *Traitement et épuration des eaux industrielles polluées: Procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique*. Presses Univ. Franche-Comté, 2007.
- [161] P. NTAKIYIRUTA, “TRAITEMENT TERTIAIRE PAR PHYTOREMEDIATION DES EAUX ISSUES DES STATIONS D’EPURATION ET VALORISATION ENERGETIQUE DES MACROPHYTES (EICCHORNIA CRASSIPES ET PISTIA STRATIOTES) EN BIOGAZ”.
- [162] F. Z. Saidi, “Elimination du Bleu de Méthylène par des Procédés d’Oxydation Avancée.” 2014.
- [163] H. Pham *et al.*, “Estimation simultanée et en ligne de nitrates et nitrites par identification spectrale UV en traitement des eaux usées,” *L’eau, l’industrie, les nuisances*, vol. 335, pp. 61–69, 2010.
- [164] F. A. Velichkova, “Vers un procédé Fenton hétérogène pour le traitement en continu d’eau polluée par des polluants pharmaceutiques.” Institut National Polytechnique de Toulouse-INPT; Université de technologie ..., 2014.
- [165] J. Wang, J. Yao, L. Wang, Q. Xue, Z. Hu, and B. Pan, “Multivariate optimization of the pulse electrochemical oxidation for treating recalcitrant dye wastewater,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 230, p. 115851, 2020.
- [166] N. Fessi, “Intensification de la dégradation de polluants organiques par photocatalyse dans des émulsions de Pickering.” Université de Lyon; Université de Gabès (Tunisie), 2018.
- [167] Z. Manaa, “Elimination et dégradation des produits récalcitrants par des matériaux synthétiques: Application des micro-ondes et de la photocatalyse homogène et hétérogène.” 2020.
- [168] N. Fessi, “Intensification de la dégradation de polluants organiques par photocatalyse dans des émulsions de Pickering. Chimie organique.” Thèse de doctorat. Université de Lyon, Université de Gabès Tunisie, Français, 2018.
- [169] M. Abbas, “Factors influencing the adsorption and photocatalysis of direct red 80 in the presence of a TiO₂: equilibrium and kinetics modeling,” *J. Chem. Res.*, vol. 45, no. 7–8, pp. 694–701, 2021.
- [170] T. Naseem and T. Durrani, “The role of some important metal oxide nanoparticles for wastewater and antibacterial applications: A review,” *Environ. Chem. Ecotoxicol.*, vol. 3, pp. 59–75, 2021.
- [171] N. M. Hosny, I. Gomaa, and M. G. Elmahgary, “Adsorption of polluted dyes from water by transition metal oxides: A review,” *Appl. Surf. Sci. Adv.*, vol. 15, p. 100395, 2023.
- [172] B. AMINA and M. HADJER, “LES ANTIOXYDANTS.” Université de Ghardaïa, 2015.

Références bibliographiques

- [173] K. El Abed, M. Megdich, K. Trabelsi, L. Masmoudi, and A. Hakim, “Evaluation des effets à court terme de deux techniques d’étirements actifs réalisés lors de l’échauffement, sur Les antioxydants enzymatiques suite à un effort anaérobie: Etude pilote,” *Sci. Sports*, vol. 33, no. 4, pp. 237–244, 2018.
- [174] M. JAMSHIDIAN, E. A. TEHRANY, and S. DESOBRY, “Chapitre 3.5 Relargage d’Antioxydants Phénoliques Synthétiques à Partir d’un Film de PLA Obtenu par Extrusion,” *Incl. libération molécules Antioxyd. dans un Emball. à base d’Acide Poly Lact. en contact Aliment.*, p. 130.
- [175] J. Vidé, “Effets potentiels et mécanismes d’action antioxydant et anti-inflammatoire d’un apport nutritionnel de spirulines enrichies en silicium.” Université Montpellier, 2015.
- [176] M. D. E. C. A. DE SPIRULINE, “UNE PRODUCTION PAYSANNE ET ECORESPONSABLE EN PROVENCE VERTE”.
- [177] A. A. Alshehri, “Apport des nanotechnologies dédié à la performance des systèmes hydrodynamiques.” Université Polytechnique Hauts-de-France, 2019.
- [178] A. Boutas, N. Bousbia, and A. E. Bouaine, “Synthèse et caractérisation de nanoparticules de CeO₂ dopé à l’ytterbium.” Université de jijel, 2022.
- [179] M. Boudraa, “Biosynthèse et caractérisation des nanoparticules d’oxyde de magnésium par l’extrait des plantes.” université Ghardaia, 2022.
- [180] M. Hullo, “Place des nanoparticules pour lutter contre la radio-résistance du cancer du sein: impact de l’hétérogénéité tumorale.” Université Paris-Saclay, 2021.
- [181] L. Benkhira *et al.*, “Multifunctional assessment of copper-doped ZnO nanoparticles synthesized via gliding arc discharge plasma technique: antioxidant, antibacterial, and photocatalytic performance,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 31, no. 31, pp. 43743–43756, 2024.
- [182] A. P. Malino, B. J. Kepel, F. D. H. Budiarmo, F. Fatimawali, A. E. Manampiring, and W. Bodhi, “In Vitro Test of Antioxidant Activity of Leilem Leaf Ethanol Extract (*Clerodendrum minahassae*) Using DPPH and FRAP Methods,” *Heca J. Appl. Sci.*, vol. 2, no. 1, pp. 27–34, 2024.
- [183] A. Liberato, M. J. Fernández-Trujillo, A. Manez, M. Maneiro, L. Rodríguez-Silva, and M. G. Basallote, “Pitfalls in the ABTS peroxidase activity test: Interference of photochemical processes,” *Inorg. Chem.*, vol. 57, no. 23, pp. 14471–14475, 2018.
- [184] G. S. Lira Ferrari and C. K. Bucalen Ferrari, “Exercise modulation of total antioxidant capacity (TAC): towards a molecular signature of healthy aging,” *Front. Life Sci.*, vol. 5, no. 3–4, pp. 81–90, 2011.
- [185] E. Cruces *et al.*, “Comparison of different techniques for the preservation and extraction of phlorotannins in the kelp *Lessonia spicata* (Phaeophyceae): assays of DPPH, ORAC-PGR, and ORAC-FL as testing methods,” *J. Appl. Phycol.*, vol. 28, pp. 573–580, 2016.
- [186] S. Jeong, J.-H. Jung, K.-W. Jung, S. Ryu, and S. Lim, “From microbes to molecules: a review of microbial-driven antioxidant peptide generation,” *World J. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 40, no. 1, p. 29, 2024.
- [187] K. MEZIANI, Y. BOUAMRA, and N. REBIAI, “Phytothérapie et activité antioxydante des plantes médicinales contre la nano-toxicité.” Université Larbi Tébessi-Tébessa, 2022.
- [188] A. BAHLOUL, “Synthèse assistée par micro-ondes, caractérisation et applications de nanoparticules de cuivre, et étude de la relation structure-activité antioxydante d’amides d’acide

Références bibliographiques

- phénolique.” 2024.
- [189] M. K. Leila, “Contribution à l’étude phytothérapeutique: anti-inflammatoire, anti-ulcère et antioxydante du figuier *Ficus carica* L.«étude in vivo.» UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS MOSTAGANEM, 2022.
- [190] B. Oumnia, D. Afifa, and B. Rayane, “Les nanoparticules d’or dans les produits Cosmétiques commercialisés en Algérie,” 2023.
- [191] J. Harmel *et al.*, “Les principes de la chimie verte pour une électronique plus durable: une nouvelle approche de la synthèse chimique de nanoparticules d’oxyde de tungstène WO₃ intégrées dans un capteur de gaz,” *J3eA*, vol. 23, p. 1010, 2024.
- [192] M. HADJER and Z. HAYAT, “Préparation d’un composite pour application pharmaceutique.” faculté des sciences et de la technologie* univ bba, 2023.
- [193] J.-C. Amiard, *Les risques chimiques environnementaux. Méthodes d’évaluation et impacts sur les organismes*. Lavoisier, 2011.
- [194] M. R. Ghezzar, N. Saïm, S. Belhachemi, F. Abdelmalek, and A. Addou, “New prototype for the treatment of falling film liquid effluents by gliding arc discharge part I: application to the discoloration and degradation of anthraquinonic Acid Green 25,” *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 72, pp. 42–50, 2013.
- [195] E. Acayanka, D. S. Kuete, G. Y. Kamgang, S. Nzali, S. Laminsi, and P. T. Ndifon, “Synthesis, characterization and photocatalytic application of TiO₂/SnO₂ nanocomposite obtained under non-thermal plasma condition at atmospheric pressure,” *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 36, pp. 799–811, 2016.
- [196] S. Abbad, “Etude de l’effet du dopage et des parametres de synthese de poudres nanocristallines de tio₂ preparees par sol-gel sur les proprietes physiques et photo-catalytiques.” Université d’Angers; Université larbi ben m’hidi d’oum| algerie, 2022.
- [197] M. V Tsurkan, A. Voronkina, Y. Khrunyk, M. Wysokowski, I. Petrenko, and H. Ehrlich, “Progress in chitin analytics,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 252, p. 117204, 2021.
- [198] J. Dudemaine, “Synthèse et étude des caractéristiques thermodynamiques du Ce₂Zr₂O₇ monocristallin,” 2019.
- [199] O. Abbes, “Etude de la diffusion réactive entre Mn et Ge à l’échelle nanométrique pour des applications en spintronique.” Aix Marseille Université, 2013.
- [200] L. Pall, “Stockage de l’hydrogène par des mélanges mécano-chimiques à base de magnésium: Étude de composés intermétalliques ternaires à base de bore (structure et essais d’hydrogénation).” Université Sciences et Technologies-Bordeaux I, 2012.
- [201] C. Girard, “Etude de la formation structurale de l’acide polylactique par diffusion de rayons-X synchrotron et par calorimétrie ultra-rapide in situ.” Université de Haute Alsace-Mulhouse, 2019.
- [202] J. Mendonça, “Développement d’un micro-four haute température pour microscope électronique à balayage.” Université de Montpellier (UM), FRA, 2022.
- [203] I. Benabdoun, “Utilisation des nanovecteurs chitosane-DIPEA-PEG/ARNm pour la thérapie génique non virale: vers une nouvelle formulation de vaccins à ARNm,” 2024.
- [204] M. Deschanel, “Développement de systèmes électrochimiques innovants pour applications en

Références bibliographiques

- batteries à flux circulants.” Université Montpellier, 2020.
- [205] A.-S. Fabris, “Caractérisation de la taille et composition des particules en suspension dans l’estuaire du Saint-Laurent.” Université du Québec à Rimouski, 2020.
- [206] A. Dutta, “Fourier transform infrared spectroscopy,” *Spectrosc. methods Nanomater. Charact.*, pp. 73–93, 2017.
- [207] A. Boulegroun, “Comportement mécanique, élastique et structurale de nouveaux verres non conventionnel.” Université Mohamed Khider–Biskra, 2019.
- [208] M. F. Vitha, *Spectroscopy: Principles and instrumentation*. John Wiley & Sons, 2018.
- [209] Z. Chen and T. F. Jaramillo, “The use of UV-visible spectroscopy to measure the band gap of a semiconductor,” *Dep. Chem. Eng. Stanford Univ. Ed. by Bruce Brunshwig*, vol. 9, p. 19, 2017.
- [210] I. Ben Amor, H. Hemmami, S. E. Laouini, M. S. Mahboub, and A. Barhoum, “Sol-gel synthesis of ZnO nanoparticles using different chitosan sources: effects on antibacterial activity and photocatalytic degradation of AZO Dye,” *Catalysts*, vol. 12, no. 12, p. 1611, 2022.
- [211] S. S. Awan *et al.*, “Ailanthus altissima leaf extract mediated green production of zinc oxide (ZnO) nanoparticles for antibacterial and antioxidant activity,” *Saudi J. Biol. Sci.*, vol. 30, no. 1, p. 103487, 2023.
- [212] I. Ben Amor *et al.*, “Enhancing oxidant and dye scavenging through MgO-based chitosan nanoparticles for potential antioxidant coatings and efficient photocatalysts,” *Biomass Convers. Biorefinery*, pp. 1–15, 2023.
- [213] A. Kessler, J. Hedberg, E. Blomberg, and I. Odnevall, “Reactive Oxygen Species Formed by Metal and Metal Oxide Nanoparticles in Physiological Media—A Review of Reactions of Importance to Nanotoxicity and Proposal for Categorization,” *Nanomaterials*, vol. 12, no. 11, p. 1922, 2022, doi: 10.3390/nano12111922.
- [214] A. Doubla, S. Laminsi, S. Nzali, E. Njoyim, J. Kamsu-Kom, and J. L. Brisset, “Organic pollutants abatement and biodecontamination of brewery effluents by a non-thermal quenched plasma at atmospheric pressure,” *Chemosphere*, vol. 69, no. 2, pp. 332–337, 2007, doi: 10.1016/j.chemosphere.2007.04.007.
- [215] L. Svoboda, R. Dvorský, P. Praus, D. Matýsek, and J. Bednář, “Synthesis of ZnO nanocoatings by decomposition of zinc acetate induced by electrons emitted by indium,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 388, pp. 491–496, 2016.
- [216] J. Leichtweis, S. Silvestri, and E. Carissimi, “New composite of pecan nutshells biochar-ZnO for sequential removal of acid red 97 by adsorption and photocatalysis,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 140, p. 105648, 2020, doi: 10.1016/j.biombioe.2020.105648.
- [217] M. Brzezińska, P. García-Muñoz, A. Ruppert, and N. Keller, “Photoactive ZnO Materials for Solar Light-Induced CuxO-ZnO Catalyst Preparation,” *Materials (Basel)*, vol. 11, no. 11, p. 2260, Nov. 2018, doi: 10.3390/ma11112260.
- [218] A. Goktas, “High-quality solution-based Co and Cu co-doped ZnO nanocrystalline thin films: Comparison of the effects of air and argon annealing environments,” *J. Alloys Compd.*, vol. 735, pp. 2038–2045, 2018, doi: 10.1016/j.jallcom.2017.11.391.
- [219] A. Iribarren, E. Hernández-Rodríguez, and L. Maqueira, “Structural, chemical and optical evaluation of Cu-doped ZnO nanoparticles synthesized by an aqueous solution method,” *Mater. Res.*

Références bibliographies

- Bull.*, vol. 60, pp. 376–381, 2014, doi: 10.1016/j.materresbull.2014.08.059.
- [220] J. I. Langford, “X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials by HP Klug and LE Alexander,” *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 8, no. 5, pp. 573–574, 1975.
- [221] J. de O. Primo *et al.*, “Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles by Ecofriendly Routes: Adsorbent for Copper Removal From Wastewater,” *Front. Chem.*, vol. 8, p. 571790, 2020, doi: 10.3389/fchem.2020.571790.
- [222] B. K. Das, T. Das, K. Parashar, A. Thirumurugan, and S. K. S. Parashar, “Structural, bandgap tuning and electrical properties of Cu doped ZnO nanoparticles synthesized by mechanical alloying,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 28, no. 20, pp. 15127–15134, 2017, doi: 10.1007/s10854-017-7388-2.
- [223] P. K. Sharma, M. Kumar, and A. C. Pandey, “Green luminescent ZnO: Cu²⁺ nanoparticles for their applications in white-light generation from UV LEDs,” *J. Nanoparticle Res.*, vol. 13, pp. 1629–1637, 2011.
- [224] S. Hasan and B. Azhdar, “Effect of annealing temperature, annealing time, and hydrogen potential on the physical properties of Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ nanoparticles,” *Ceram. Int.*, vol. 49, no. 3, pp. 5371–5381, 2023, doi: 10.1016/j.ceramint.2022.10.060.
- [225] M. Sajjad, I. Ullah, M. I. Khan, J. Khan, M. Y. Khan, and M. T. Qureshi, “Structural and optical properties of pure and copper doped zinc oxide nanoparticles,” *Results Phys.*, vol. 9, pp. 1301–1309, 2018.
- [226] P. K. R. Boppidi *et al.*, “Unveiling the dual role of chemically synthesized copper doped zinc oxide for resistive switching applications,” *J. Appl. Phys.*, vol. 124, no. 21, 2018.
- [227] L. ILYASS, “Analyse et étude des propriétés physico-chimiques de nanomatériaux à base de ferrites spinelles et hexaferrites dopés aux terres rares en vue de leur utilisation dans des applications en nanotechnologie,” 2023.
- [228] R. Sonkar, N. J. Mondal, B. Boro, M. P. Ghosh, and D. Chowdhury, “Cu doped ZnO nanoparticles: Correlations between tuneable optoelectronic, antioxidant and photocatalytic activities,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 185, p. 111715, 2024.
- [229] R. Messai, M. F. Ferhat, B. Belmekki, M. W. Alam, M. A. S. Al-Othoum, and S. Sadaf, “GAD plasma-assisted synthesis of ZnO nanoparticles and their photocatalytic activity,” *Mater. Res. Express*, vol. 11, no. 1, p. 15006, 2024.
- [230] S. Batool, K. Morton Cuthrell, N. Tzenios, and Z. Shehryar, “Hepatocellular Carcinoma in Non-alcoholic Fatty Liver Disease: Emerging Burden,” *Int. Res. J. Oncol.*, vol. 5, no. 2, pp. 206–217, 2022.
- [231] X. B. Wang, C. Song, K. W. Geng, F. Zeng, and F. Pan, “Photoluminescence and Raman scattering of Cu-doped ZnO films prepared by magnetron sputtering,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 253, no. 16, pp. 6905–6909, 2007.
- [232] D. Dekkar, “Films de diamant nanocristallin synthétisés à très basse température par plasma micro-onde distribué: du procédé de croissance aux applications.” Université Paris-Nord-Paris XIII, 2020.
- [233] M.-P. DELPLANCKE-OGLETREE, “Etude de la réactivité des scories de la métallurgie du cuivre en vue de leur utilisation comme ajout au ciment.” Ecole Polytechnique, 2013.
- [234] J. Huso *et al.*, “Optical transitions and multiphonon Raman scattering of Cu doped ZnO and MgZnO

Références bibliographies

- ceramics,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, no. 6, 2009.
- [235] E. Mosquera, I. del Pozo, and M. Morel, “Structure and red shift of optical band gap in CdO–ZnO nanocomposite synthesized by the sol gel method,” *J. Solid State Chem.*, vol. 206, pp. 265–271, Oct. 2013, doi: 10.1016/j.jssc.2013.08.025.
- [236] R. Saravanan *et al.*, “ZnO/Ag nanocomposite: an efficient catalyst for degradation studies of textile effluents under visible light,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 33, no. 4, pp. 2235–2244, 2013.
- [237] H. Yuan, M. Xu, and Q. Z. Huang, “Effects of pH of the precursor sol on structural and optical properties of Cu-doped ZnO thin films,” *J. Alloys Compd.*, vol. 616, pp. 401–407, 2014.
- [238] B. Kharroubi *et al.*, “Photocatalytic efficiency of undoped and Cu-doped ZnO thin films coated inside transparent glass tube as one-piece photoreactor,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 601, p. 154121, Nov. 2022, doi: 10.1016/j.apsusc.2022.154121.
- [239] T. Saidani, M. Zaatat, M. S. Aida, and B. Boudine, “Effect of copper doping on the photocatalytic activity of ZnO thin films prepared by sol–gel method,” *Superlattices Microstruct.*, vol. 88, pp. 315–322, 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2015.09.029>.
- [240] T. Moss, “The interpretation of the properties of indium antimonide,” *Proc. Phys. Soc. Sect. B*, vol. 67, no. 10, p. 775, 1954.
- [241] Y. Sang, H. Liu, and A. Umar, “Photocatalysis from UV/Vis to Near-Infrared Light: Towards Full Solar-Light Spectrum Activity,” *ChemCatChem*, vol. 7, no. 4, pp. 559–573, Feb. 2015, doi: <https://doi.org/10.1002/cctc.201402812>.
- [242] K. Milenova, I. Stambolova, V. Blaskov, A. Eliyas, S. Vassilev, and M. Shipochka, “The effect of introducing copper dopant on the photocatalytic activity of ZnO nanoparticles,” *J. Chem. Technol. Metall.*, vol. 48, no. 3, pp. 259–264, 2013.
- [243] C.-M. Chou, Y.-C. Chang, P.-S. Lin, and F.-K. Liu, “Cu-doped ZnO nanowires as highly efficient continuous-flow photocatalysts for dynamic degradation of organic pollutants,” *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 347, pp. 1–8, 2017.
- [244] A. Sirelkhatim *et al.*, “Review on zinc oxide nanoparticles: antibacterial activity and toxicity mechanism,” *Nano-micro Lett.*, vol. 7, pp. 219–242, 2015.
- [245] C. Zhang, Z. Liu, Y. Zhang, L. Ma, E. Song, and Y. Song, “‘Iron free’ zinc oxide nanoparticles with ion-leaking properties disrupt intracellular ROS and iron homeostasis to induce ferroptosis,” *Cell Death Dis.*, vol. 11, no. 3, p. 183, 2020.
- [246] B. Siripireddy and B. K. Mandal, “Facile green synthesis of zinc oxide nanoparticles by Eucalyptus globulus and their photocatalytic and antioxidant activity,” *Adv. Powder Technol.*, vol. 28, no. 3, pp. 785–797, 2017.

La production scientifique

Publications scientifiques internationales

Latra Benkhira, Mohammed Fouad Ferhat¹, Mohammed Tayeb Oucif Khaled, Ridha Messai, Nourelhouda Bounedjar, Mohammed Laid Tedjani, Abdelhalim Zoukel, Muhammad Humayun, Mohamed Bououdina. **"Multifunctional assessment of copper-doped ZnO nanoparticles synthesized via gliding arc discharge plasma technique: antioxidant, antibacterial, and photocatalytic performance"** *Environmental Science and Pollution Research A*

<https://doi.org/10.1007/s11356-024-34054-7>

Conférences internationales

Latra Benkhira, Mohammed Fouad Ferhat, Ridha Messai, Abir Ben Aissa, Imen Abid **"Preparation and analysis of zinc oxide nanoparticles, and their application in the treatment of contaminated water"** The Second International Conference on Materials, Energy & Environment (MEE'2023)" which took place on October 23-24, 2023 in El Oued–Algeria.

Latra Benkhira, Mohammed Fouad Ferhat, Ridha Messai, Abir Ben Aissa Imen Abid, **" Evaluation of the antibacterial activity of zinc oxide nanoparticles synthesized by non-thermal plasma "** The 1st International Conference on Innovation Research in Materials and Nanotechnology (ICIRMN 2023) on November 29-30, 2023, Ghardaia, Algeria



Conférences national



Latra Benkhira, Mohammed Fouad Ferhat, Ridha Messai, Abir Ben Aissa,
" Wastewater treatment using metal oxide" Séminaire Eaux, Environnement et Pollution (SEEP23) USTHB, 2 et 3 Juillet 2023, Alger



Latra Benkhira, Mohammed Fouad Ferhat, Ridha Messai, Abir Ben Aissa,
" Synthesis, characterization and evaluation of antioxidant activity for metal oxide nanoparticles " National Seminar Nanomaterials: Synthesis and Application (NSN'24) 5 and 6 June, 2024, Boumerdes, Algérie